



**UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE
BARCELONA**

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA

**Síntesi i caracterització de
membranes electrolítiques
d'Oxo-Vanadi-Sulfats per
aplicacions en la reducció
d'emissions de SO₂**

**Projecte final de carrera per optar al títol d'Enginyer
Superior en Materials per la Universitat Autònoma de
Barcelona**

**Autor del Projecte: Jordi Pons Pérez
Director del Projecte: Jordi Hernando Campos
Febrer, 2008**

El Dr. Søren Birk Rasmussen, membre del departament de Química i de l'ICAT (*Interdisciplinary Research Center for Catalysis*) de la Technical University of Denmark,

i

El Dr. Jordi Henando Campos, professor de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFIQUEN que:

El treball corresponent a la present memòria com a Projecte Final de Carrera ha estat realitzat, sota la nostra direcció, per en Jordi Pons Pérez.

Bellaterra, 16 de Gener del 2008.

Søren Birk Rasmussen

Jordi Hernando Campos

ÍNDEX

1. - INTRODUCCIÓ	1
1.1 - Emissió de SO ₂ i impacte ambiental	1
1.2 - Tecnologies de neteja d'emissions per oxidació de SO ₂	7
1.3 - Reducció d'emissions gasoses amb una membrana electroquímica	9
1.4 - Electròlits químics	12
2. - OBJECTIUS	14
3. - RESULTATS I DISCUSSIÓ	15
3.1 - Síntesi i caracterització dels compostos M ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	15
3.1.1 - Síntesi de Na ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	15
3.1.2 - Síntesi de K ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	17
3.1.3 - Síntesi de Rb ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	19
3.1.4 - Síntesi de Cs ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	21
3.1.5 - Consideracions generals sobre la síntesi	23
3.1.6 - Caracterització de les sals de M ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂ per espectroscòpia d'infraroig	24
3.1.6.1 - Na ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	25
3.1.6.2 - K ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	27
3.1.6.3 - Rb ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	28
3.1.6.4 - Cs ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	29
3.1.7 - Caracterització per espectroscòpia Raman de les sals M ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	30
3.1.7.1 - Na ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	31
3.1.7.2 - K ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	34
3.1.7.3 - Rb ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	36
3.1.7.4 - Cs ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	38
3.1.8 - Comparació entre els espectres d'IR i Raman de Na ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂ , K ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂ , Rb ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂ i Cs ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂ .	39

3.2 - Síntesi i caracterització de l'electròlit	
$[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$	40
3.2.1 - Síntesi de l'electròlit	
$[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$	40
3.2.2 - Caracterització electroquímica de l'electròlit	
$[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$	41
3.2.2.1 - Determinació de l'àrea de l'elèctrode de treball	42
3.2.2.2 - Caracterització de l'electròlit	
$[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ per voltamperometria cíclica	46
3.2.2.3 - Implicacions del comportament electroquímic de l'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ en les propietats supressores de SO_2	55
4. - DETALLS EXPERIMENTALS	59
4.1 - Cambra d'humitat controlada	59
4.2 - Vials segellats amb la flama d'una torxa	60
4.3 - Forn tubular	63
4.4 - Mufla	64
4.5 - Espectroscòpia Raman	66
4.6 - Espectroscòpia d'infraroig	66
4.7 - Voltamperometria cíclica	67
5. - CONCLUSIONS GENERALS	70
6. - AGRAÏMENTS	71
7. - BIBLIOGRAFIA	72
<i>Resum</i>	74

1.- INTRODUCCIÓ

En aquest treball s'han estudiat nous materials basats en compostos d'Oxo-Vanadi-Sulfats de metalls alcalins per a la preparació de membranes supressores de SO₂ i l'impacte mediambiental causat per aquestes emissions gasoses. En aquest apartat d'introducció es descriuen les conseqüències d'aquestes emissions de SO₂ i el seu impacte ambiental. Seguidament es fa esment de les tecnologies de neteja d'emissions de SO₂ utilitzades per la indústria química moderna i la seva aplicació en la generació d'àcid sulfúric. Posteriorment s'introdueixen els mecanismes de neteja d'emissions de SO₂ basats en membranes electrolítiques i els electrolits usats per aquestes membranes.

1.1 - Emissió de SO₂ i impacte ambiental

Durant les darreres dècades la pluja àcida ha esdevingut un fenomen de gran impacte ambiental. L'emissió d'òxids de sofre provoca, amb l'aigua o amb la humitat, la generació de pluja àcida, ja que presenta concentracions importants d'àcid sulfúric (H₂SO₄). El mateix es pot dir dels òxids de nitrogen, els quals formen àcid nítric (HNO₃). La pluja de forma natural ja és dèbilment àcida (pH entre 5 i 6) a causa principalment del CO₂ atmosfèric que es combina amb l'aigua per produir H₂CO₃. Sense l'efecte de l'home, el valor del pH observat en la pluja en algunes parts del món pot ser fins i tot de 4.0 (això és típic prop dels volcans, on el diòxid de sofre i sulfur d'hidrogen es troben en més gran quantitat). Per altra banda, a les zones industrials s'incrementa l'acidesa, que arriba a un pH de 3 o fins i tot menor, a causa de l'elevat índex d'emissions gasoses, donant lloc al fenomen de la pluja àcida.

Com es pot observar en la figura 1, aproximadament un 70 % de la pluja àcida és deguda al diòxid de sofre (SO₂), que es dissol en l'aigua per formar àcid sulfúric. La resta prové de diversos òxids de nitrogen (principalment NO, NO₂ i NO₃, normalment anomenats NO_x). Aquests gasos es produeixen gairebé en tota la seva totalitat per la combustió de combustibles fòssils, principalment en centrals elèctriques i en transport per carretera.

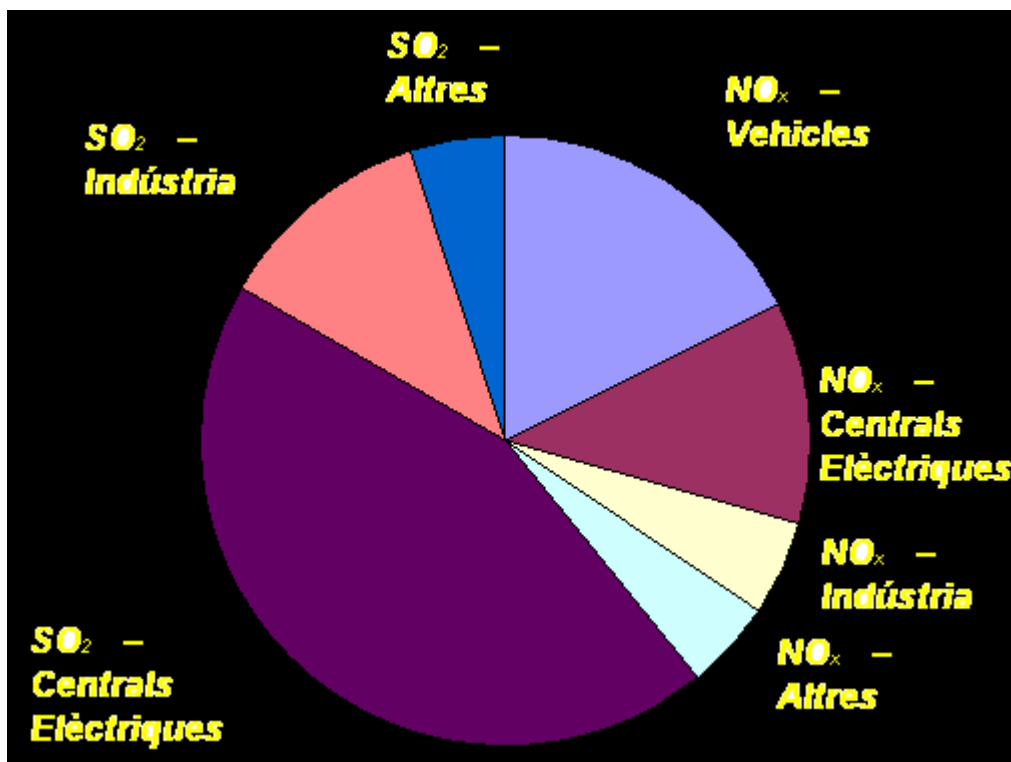
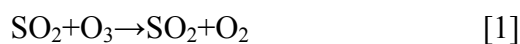


Figura 1: Diagrama que mostra la distribució de les diferents fonts que contribueixen a la formació de la pluja àcida.¹

La pluja àcida és doncs la incorporació de substàncies àcides, principalment H₂SO₄ i HNO₃, a l'aigua de la pluja per oxidació dels corresponents òxids emesos (SO₂ i NO_x) ja sigui en fase gas com en fase aquosa. Aquestes substàncies s'acumulen a l'interior dels núvols, de manera que la pluja que n'emana és, per tant, àcida (veure figura 2).

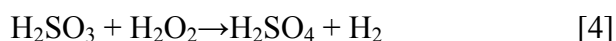
L'oxidació de SO₂ en fase gas transcorre bàsicament per reacció amb radicals OH, encara que també existeixen altres compostos oxidants com els radicals OH₂ i CH₃O₂ que transformen SO₂ en H₂SO₄. Els radicals OH₂ es generen en varis processos químics en la troposfera tals com l'oxidació del formaldehid o del H atòmic per part de l'oxigen atmosfèric. D'altra banda, els radicals CH₃O₂ es generen en les etapes intermèdies de l'oxidació del metà i d'altres hidrocarburs presents en l'atmosfera.

Un altre mecanisme d'oxidació de SO₂ en fase gasosa a tenir en compte, és la seva reacció amb el O₃ troposfèric, on es diferencien dues etapes: una primera etapa de transformació de SO₂ a SO₃ i una segona etapa ràpida on aquest es combina amb vapor d'aigua per a donar l'àcid sulfúric:



Malgrat tot, la velocitat d'aquesta reacció és lenta.

En canvi, el pas de SO_2 a àcid sulfúric és més important en fase líquida, ja que el SO_2 és molt soluble en aigua. En aquest cas un dels oxidants possibles és el H_2O_2 , que oxida el H_2SO_3 (espècie formada al dissoldre's el SO_2 en aigua). Per tant, aquest procés transcorre a través de dues etapes:



No obstant, l'extensió amb què es produeix la segona etapa és limitada, ja que el H_2O_2 és present a la troposfera en concentracions molt baixes (aproximadament 0.001 ppm), ja que es forma principalment per combinació de dos radicals OH_2 .

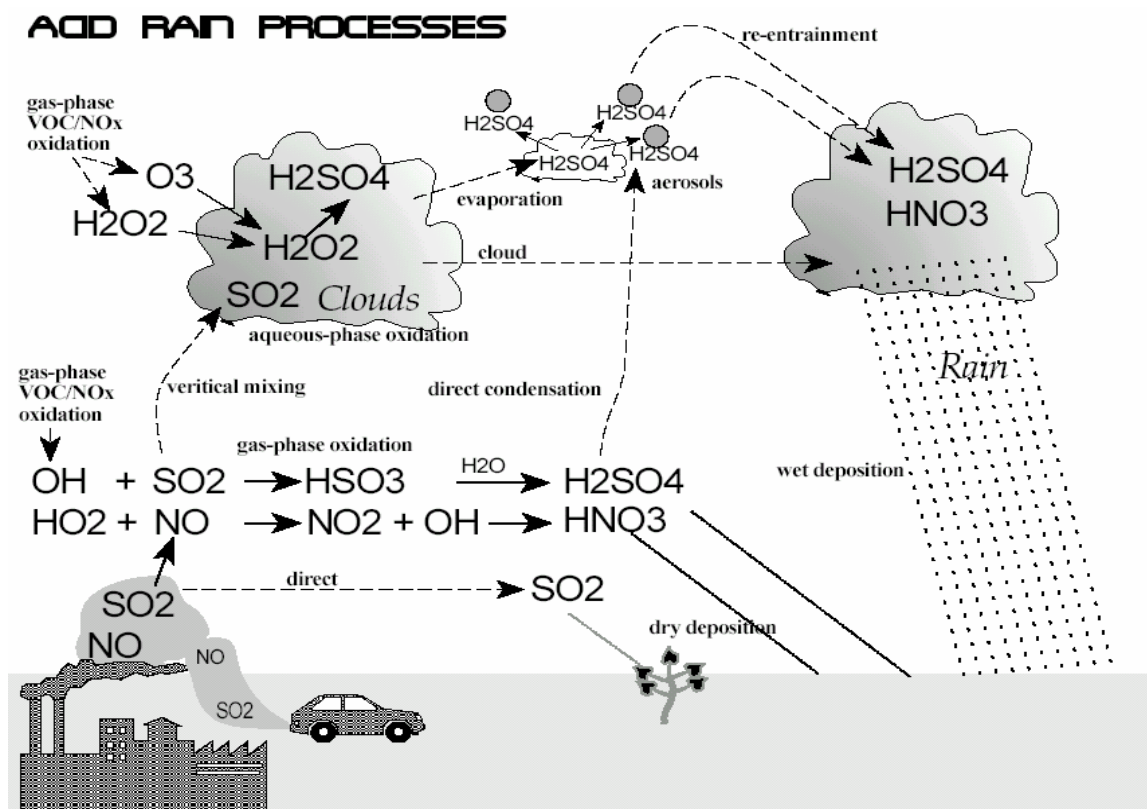


Figura 2: Diagrama que mostra el procés de la pluja àcida. La pluja àcida consisteix en la incorporació de substàncies àcides, principalment H_2SO_4 i HNO_3 a l'aigua de la pluja per oxidació dels corresponents òxids, ja sigui en fase gas com en fase aquosa. Aquestes substàncies s'acumulen a l'interior dels núvols, de manera que la pluja que s'acaba generant és àcida.

La pluja àcida té efectes directes sobre la vegetació i també efectes indirectes sobre aquesta i els ecosistemes aquàtics associats. De forma directa la pluja àcida crema

les fulles dels arbres provocant la seva defoliació i, en casos extrems, la seva mort. De forma indirecta, aquesta pluja àcida fa que l'aigua del sòl augmenti la seva acidesa; i això repercuteix en la funció de les arrels, fent disminuir l'assimilació de nutrients per part de l'arbre i també la seva mort. A més, aquesta aigua àcida del sòl s'escola cap als medis aquàtics propers (rius, llacs i aiguamolls) i això provoca la mort de molts organismes que no poden suportar la disminució del pH a l'aigua. En casos extrems, i quan els sòls ja són àcids de naturalesa (sòls sobre pissarres, granits o esquists), l'extrema acidesa de l'aigua del sòl pot provocar la mobilització de l'alumini (Al) dels silicats, que així pot arribar als ecosistemes aquàtics. Com que l'alumini és un metall tòxic, l'efecte combinat de pH baix i alumini alt pot provocar mortaldats importants de peixos i altres organismes.

El mapa de la figura 3 mostra els nivells de pluja àcida a Europa. Es pot veure en aquesta figura que la Gran Bretanya té uns percentatges força elevats de pluja àcida degut al diòxid de sofre. Cal dir, que tot i que dins del propi territori es produeixen grans quantitats de diòxid de sofre, la major part d'aquest prové dels vents que entren del mar del Nord.

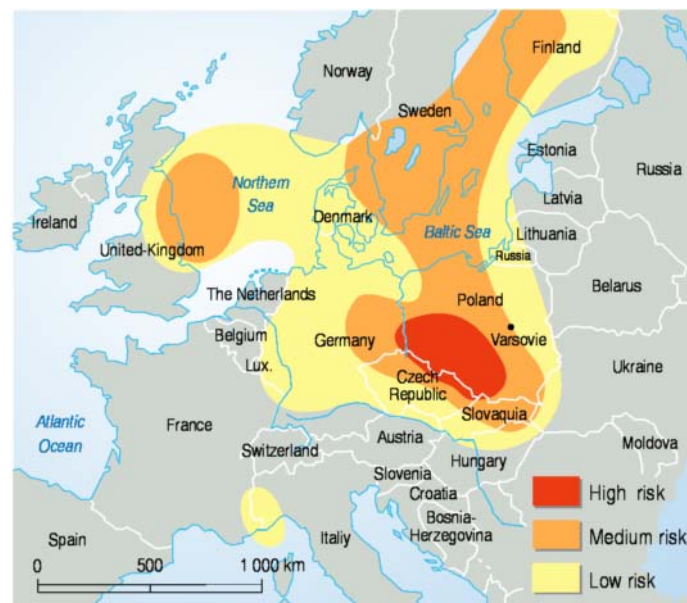


Figura 3: Mapa que mostra els nivells de pluja àcida a Europa.²

Elevades concentracions de SO_2 i, per tant, alt risc de patir pluja àcida, també es troben als països de l'Europa central. Aquests països tenen el problema addicional del pobre control mediambiental dels seus veïns de l'Europa oriental. Tanmateix, la pluja àcida no afecta només Europa. Tots els països amb una central elèctrica o un nombre significatiu

de vehicles a les seves carreteres contribueixen a generar els gasos que provoquen la pluja àcida, tal i com s'ha mostrat a la figura 2. Per tant, la pluja àcida és un problema global, i necessita com a tal una solució global.

La figura 2 mostra que la millor estratègia per a la reducció de la pluja àcida és reduir les quantitats de NO_x i SO_2 que s'alliberen a l'atmosfera. Evidentment, això es podria aconseguir deixant de cremar combustibles fòssils i utilitzant fonts d'energia alternativa. Aquest objectiu, però, és a dia d'avui força inviable i, per tant, cal desenvolupar metodologies que eliminin el SO_2 i NO_x produïts per combustió. Per exemple, un convertidor catalític adient en el cotxe pot reduir les emissions de NO_x per sobre d'un 90%. Tanmateix, aquests convertidors són molt cars, i provoquen més emissions de diòxid de carboni, gas que contribueix a l'efecte hivernacle. Pel que fa a les emissions de SO_2 des de les centrals elèctriques, aquestes es poden reduir abans, durant o després de la combustió.

Si un combustible amb baix contingut de sofre (com gas del mar del Nord o petroli) es crema, no es forma massa diòxid de sofre. Desafortunadament, els combustibles amb baix contingut de sofre són més cars perquè són els que tenen major demanda, i encara que els combustibles amb un contingut de sofre alt es poden tractar per reduir-ne el seu contingut, aquest procés és molt car i poc rentable. Per una altra banda, el SO_2 creat durant la combustió es pot absorbir amb un producte químic apropiat (com per exemple la pedra calcària) si aquest és present mentre el combustible està cremant. La majoria dels sistemes ruixen els gasos amb una mescla de pedra calcària i aigua. Aquesta mescla reacciona amb el SO_2 per formar guix, un material molt útil en la indústria de la construcció. Finalment, una darrera alternativa és l'eliminació post-combustió del SO_2 generat.

Una solució proposada per a la reducció del SO_2 emès per les centrals elèctriques propulsades amb carbó és un sistema de desulfurització dels gasos o sistema FGD (Flue Gas Desulfurization). Els sistemes de FGD van esdevenir àmpliament utilitzats en l'indústria quan l'Agència de Protecció Ambiental (EPA) va començar a regular l'Acta d'Aire Pur (CAA).⁴

A la figura 4 es representa el funcionament d'un sistema FDG per a la eliminació de SO_2 acoblat a una central energètica. Els gasos provinents de les sortides de les calderes de les centrals elèctriques surten a una temperatura de 1000 K. Aquesta temperatura és massa elevada per a l'ús directe d'un rectificador humit, per això el gas de combustió

s'ha de refredar prèviament a 325 K amb un sistema de refrigeració. Un cop refredat, el gas de combustió entra al rectificador, que constitueix el component clau del sistema FDG. Dins d'aquest rectificador, i a través de la reacció entre el $\text{SO}_{2(g)}$ i $\text{CaCO}_{3(s)}$, s'elimina amb una eficiència d'un 88% el SO_2 entrant, generant sulfit de calci ($\text{CaSO}_{3(s)}$). Els gasos que no s'han pogut eliminar surten del rectificador a una temperatura de 310 K. Donat que la temperatura del canó de la xemeneia ha de ser superior a 500 K per tal d'impedir la formació d'aigua i que es pugui provocar una possible corrosió, un sistema de calefacció s'encarrega d'augmentar la temperatura del gas desulfuritatzat pel rectificador de 310 K a 600 K, que finalment és lliurat a l'atmosfera. Com s'ha comentat, mitjançant aquest sistema s'aconsegueix eliminar en un ~90 % les emissions de SO_2 de la central elèctrica alimentada per carbó. Tanmateix, encara hi ha una emissió significativa de SO_2 (~0.38 tones/hora per a una central de 500 MW).⁵ Per tant, es fa necessari el desenvolupament de metodologies alternatives i efectives d'eliminació de SO_2 dels gasos de combustió emesos per centrals energètiques. Una de les propostes més atractives per tal d'assolir aquest objectiu és el desenvolupament de cel·les electroquímiques capaces d'oxidar catalíticament SO_2 , tal i com es descriu a continuació.

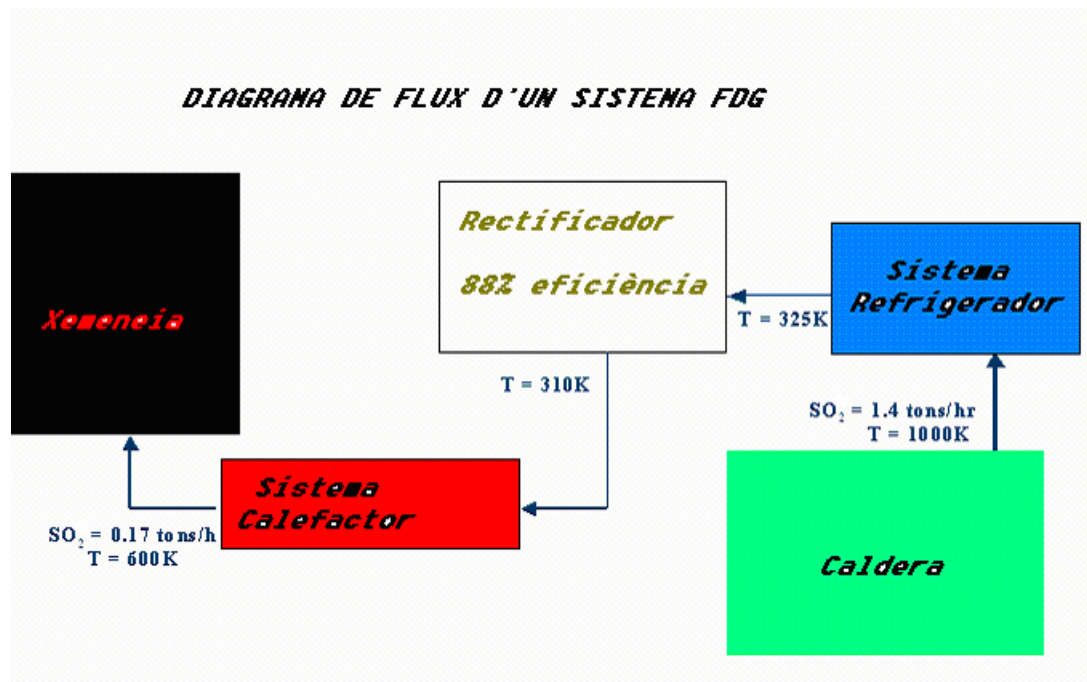
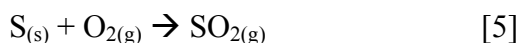


Figura 4: Diagrama de flux d'un sistema FDG aplicat a una planta energètica.⁵

1.2 - Tecnologies de neteja d'emissions per oxidació de SO₂

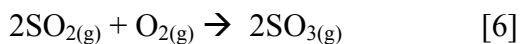
Diversos processos catalítics per a l'oxidació de SO₂ s'han utilitzat i desenvolupat durant segles. L'oxidació de SO₂ és un punt clau en la societat industrial moderna, on aquest procés s'utilitza per a la producció d'àcid sulfúric. Aquest compost és un àcid barat que s'utilitza en la indústria dels fertilitzants i totes les classes de síntesi industrial, incloent-hi la indústria química inorgànica i farmacèutica. La majoria de l'àcid sulfúric fabricat es produeix utilitzant el mètode de contacte, un mètode que implica l'oxidació catalítica del diòxid de sofre, a triòxid de sofre (SO₃). Donat que aquest procés està relacionat amb l'oxidació de SO₂ en membranes eliminadores d'aquest gas, a continuació s'expliquen els passos habituals a través dels quals es dona. Aquests passos són:³

1. El sofre sòlid (S_(s)) és cremat en aire per formar diòxid de sofre gas.



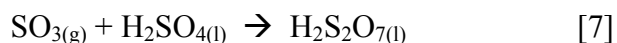
2. Els gasos resultants són mesclats amb més aire, i llavors són netejats a través d'una precipitació electrostàtica per eliminar qualsevol partícula en suspensió.

3. La mescla de diòxid de sofre i aire s'escalfa a 450 °C i se sotmet a una pressió de 101.3 - 202.6 kPa (1 -2 atmosferes) en presència d'un catalitzador de Vanadi per produir triòxid de sofre, amb un rendiment d'un 98%.

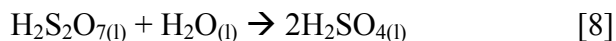


4. Els gasos que no han reaccionat es recirculen i es tornen a tractar mitjançant la reacció anterior.

5. El triòxid de sofre es dissol en àcid sulfúric al 98% (18 M), per produir àcid disulfúric o àcid piro-sulfúric, també conegut com a oleum (H₂S₂O₇).



Això es fa perquè quan el SO₃ es dissol directament en aigua per produir àcid sulfúric, la reacció és lenta. En canvi, la formació de l'àcid disulfúric és més ràpida, i a més, aquest compost es transforma fàcilment en H₂SO₄ per addició d'aigua.



L'oxidació del diòxid de sofre a triòxid de sofre al pas 3 d'aquesta síntesi és una reacció exotèrmica. Això implica que el procés està afavorit a temperatures baixes. Tanmateix, en aquestes condicions la velocitat de reacció és molt lenta. Per aquest motiu es treballa a una temperatura intermèdia de 450°C, en què es troba un bon compromís entre el rendiment i la velocitat del procés. Paral·lelament, el rendiment del procés de formació de SO₃ augmenta a elevades pressions.

El procés actual de síntesi de H₂SO₄ és un híbrid entre els processos de catàlisi homogènia i heterogènia. Des d'un punt de vista industrial té característiques típiques de catàlisis heterogènies, com ara un flux continu de gas de reactius a través de suports catalítics, on el catalitzador es deposita sobre un suport inert. Tanmateix, centrant-nos en el mecanisme catalític i l'ambient químic que envolta aquesta catàlisi, hem d'examinar una fase fosa d'espècies iòniques on les espècies actives catalítiques són complexos inorgànics amb el vanadi com a àtom central i l'oxigen i l'òxid de sofre com a lligands.

Com que el desenvolupament del catalitzador d'oxidació de SO₂ ha estat lligat a la producció d'àcid sulfúric, aquest catalitzador ha estat sovint referenciat com a catalitzador d'àcid sulfúric. Tanmateix, l'ús potencial d'aquest procés per a la supressió del SO₂ dels gasos emanants de les centrals elèctriques està guanyant interès en els darrers anys. Clarament, les dues diferents aplicacions dels catalitzadors d'oxidació de SO₂ estan interconnectades. Per una banda, i tal i com s'ha mostrat, l'oxidació de SO₂ en membranes catalítiques netejadores d'emissions condueix a l'obtenció d'un subproducte de gran interès industrial, l'àcid sulfúric. A més a més, amb la demanda creixent d'emissions més baixes de SO₂, tant les centrals elèctriques com les plantes de producció d'àcid sulfúric hauran de millorar els processos de supressió de SO₂. Finalment, tant les centrals elèctriques com els proveïdors de les plantes productores d'àcids confien fortament en la producció d'energia provinent de l'oxidació del SO₂, ja que aquesta reacció és altament exotèrmica.

1.3 - Reducció d'emissions gasoses amb una membrana electroquímica

El catalitzador tradicional d'oxidació de SO_2 es basa en òxids de vanadi dissolts en piro-sulfats alcalins fosos (μ -oxo-hexa-oxo-disulfats). Aquesta mescla activa catalítica és dispersada en els porus d'una terra de diatomees transportadora. El desenvolupament de membranes catalítiques per a la supressió electroquímica de SO_2 emès per les centrals elèctriques que estiguin basades en electròlits d'igual composició que les mescles actives per a la producció d'àcid sulfúric és l'objectiu a llarg termini d'aquest projecte.⁶

Abans de dur a terme el disseny i desenvolupament d'aquestes membranes a nivell industrial és necessari el seu estudi a escala de laboratori per tal de determinar el comportament electroquímic de la membrana i en conseqüència el rendiment real de la cel·la. Posteriorment, si es considera que l'electròlit és una bona elecció com a electròlit de membranes electroquímiques supressores de SO_2 cal realitzar un escalat per dur-ho a escala industrial.

A escala de laboratori

Una cel·la electroquímica a escala de laboratori (veure figura 5) es pot utilitzar per a dur a terme la desulfurització d'un corrent de gas de combustió sintètic. La cel·la es pot fer funcionar en el rang de temperatures de 400-500° C i a pressió ambiental. La cel·la està formada per cinc components bàsics: coberta o receptacle de la cel·la, un electròlit fos suportat en una membrana ceràmica inerta, un ànode i un càtode. La coberta de la cel·la proporciona el canal del medi pel qual els corrents de gas de combustible i purga flueixen a través de les superfícies dels respectius elèctrodes. La coberta metàl·lica de la cel·la també actua com a col·lector en el qual els metalls conductors s'hi adhereixen.⁷

Tal i com es mostra a la figura 5, en el cas d'una cel·la electroquímica per a la supressió de SO_2 , els gas de combustible que s'utilitza ha de contenir SO_2 . Al passar per la cel·la, i amb l'ajut del corrent aplicat, aquesta substància ha de ser oxidada al càtode, de manera que el gas de sortida no contingui SO_2 . Simultàniament, aquest procés condueix a la formació de SO_3 a l'ànode, de manera que aquesta substància és finalment

obtinguda al gas de purga (i utilitzada per a la generació d'àcid sulfúric). El contacte entre el càtode i l'ànode es dona a través d'una membrana de sals foses (electròlit fos). S'ha proposat que aquesta membrana estigui formada per mescles de sulfats i piro-sulfats de metalls alcalins amb òxids de vanadi, tal i com es mostra a la figura 6.

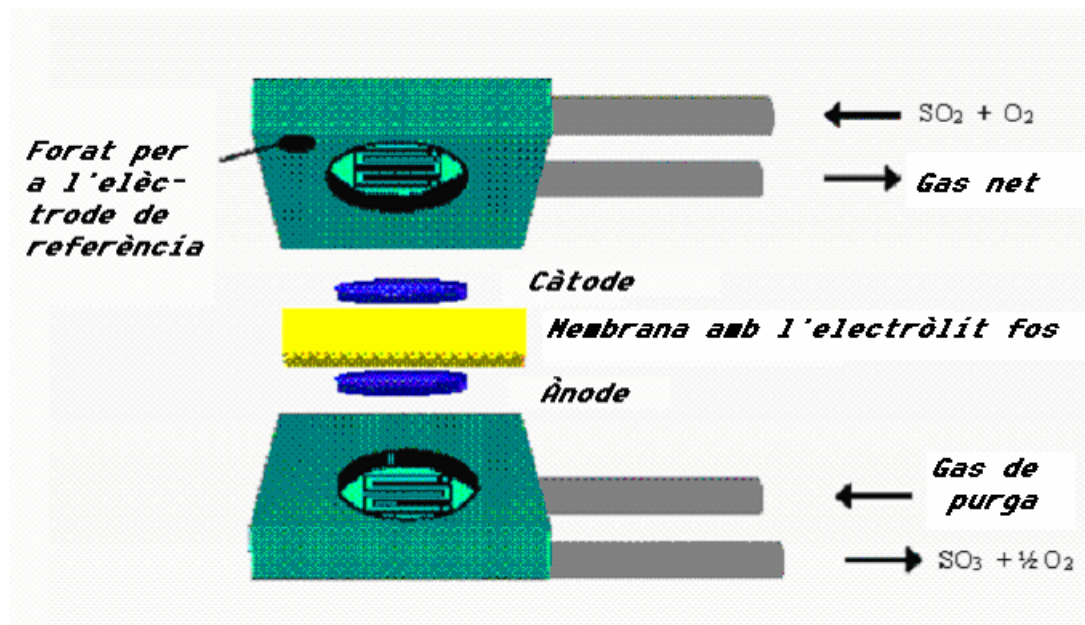


Figura 5: Cel·la electroquímica a escala de laboratori per a la supressió de SO_2 .

Tal i com es pot veure en la figura 6, es pot establir un paral·lelisme entre el sistema utilitzat en el disseny de la cel·la electrolítica supressora de SO_2 i les piles de combustible de carbonat fos (MCFC- *Molten Carbonate Fuel Cell*). Aquest fet proporciona l'avantatge de poder reemprar la tecnologia desenvolupada per a la preparació de MCFC en el desenvolupament de membranes catalítiques per a la supressió electroquímica de SO_2 .

Comparant ambdós tipus de sistemes de membrana es pot determinar que:

- Les sals foses de les MCFC estan basades en CO_3^{2-} , mentre que les cel·les de supressió de SO_2 ho estan en $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{V}_2\text{O}_5$ (veure figura 6).
- Tant la MCFC com la cel·la supressora de SO_2 treballen amb un flux continu de reactius i productes però la principal diferència funcional entre totes dues radica en que mentre la MCFC produeix energia (pila de combustible), la cel·la de membrana electrolítica consumeix energia elèctrica per a funcionar (veure figura 6)

- En contrast a les MCFC, que fàcilment operen amb densitats de corrent $> 5000 \text{ A/m}^2$, la dificultat tecnològica d'assolir la fita dels 250 A/m^2 necessaris per a les membranes electrolítiques és més assequible.
- El canvi d'electròlit, en combinació amb la menor temperatura operativa (el procés d'extracció de SO_2 és funcional a $380\text{-}450^\circ\text{C}$), introdueixen diverses dificultats respecte la transferència de massa i a les possibles reaccions electroquímiques paral·leles.

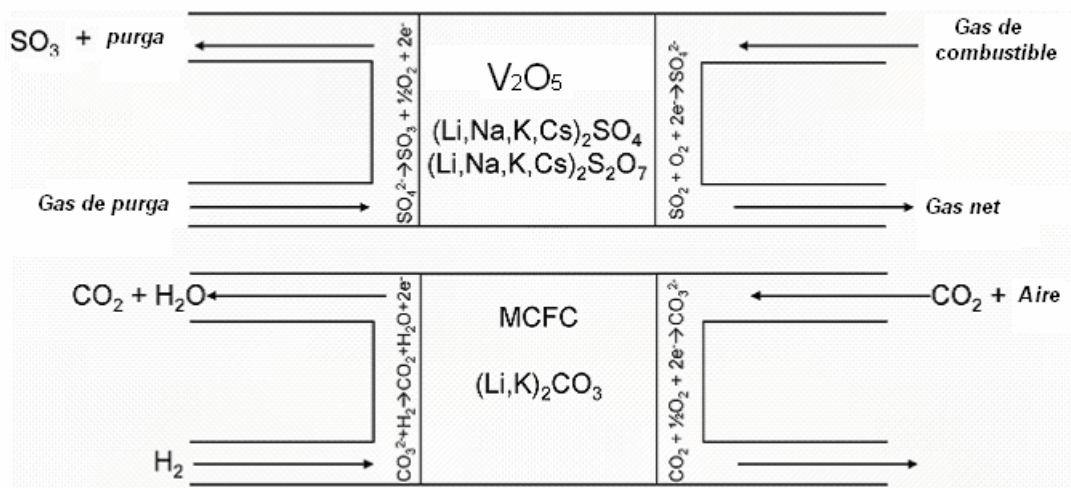


Figura 6: Esquemes de les cel·les de supressió de SO_2 i MCFC.

Experimentalment s'han definit els requisits de la membrana de la cel·la electroquímica supressora de SO_2 , i aquests són:⁸

- Estabilitat termodinàmica com a líquid en el rang de temperatures de $380\text{-}600^\circ\text{C}$.
- Activitat catalítica per a l'oxidació de SO_2 .
- Alta afinitat per a l'absorció de SO_3 produït per oxidació de SO_2 .
- Receptacle de la cel·la d'acer inoxidable per tal de que no es vegi afectat per fenòmens de corrosió.
- Elèctrodes i separador ceràmics.

Un cop establerts quins són els requisits de la membrana electrolítica s'han de determinar les propietats dels possibles electrolits químics candidats que poden dur a terme aquesta funció.

1.4 - Electròlits químics

Pirosulfats alcalins fosos

Els estudis de les propietats de les sals d'electròlits fosos que puguin ser utilitzats per a la formació de membranes electroquímiques per a la reducció d'emissions de SO_2 són el tema d'estudi principal d'aquesta projecte de recerca. El catalitzador de V_2O_5 en fase líquida suportada utilitzat per l'oxidació del SO_2 és en bona mesura el sistema catalític de sals foses més conegut i important. La sal fosa formada pel complex sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{M}_2\text{SO}_4$ ha estat el tema d'una minuciosa investigació multiinstrumental (incloent-hi mesures d'activitat catalítica, d'espectroscòpia Raman a elevada temperatura, d'espectroscòpia d'UV-VIS i de difracció de Raig X) en el rang de temperatures que oscil·len entre 350 i 500 °C amb l'objectiu d'establir els factors que condueixen a l'augment de l'activitat catalítica.⁹

Així, per tal de determinar l'estequiometria dels complexos d'oxosulfat de vanadi (formats per reacció entre V_2O_5 i $n\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) en els sistemes anteriorment comentats s'han realitzat estudis sistemàtics dels espectres d'espectroscòpia Raman a elevada temperatura, els quals van conduir a la derivació d'un formalisme que correlaciona les intensitats relatives de les bandes Raman amb el coeficient estequiomètric. Per exemple, el següent diagrama (veure figura 7) mostra que l'estequiometria correcta en el sistema de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ és $n=2$.⁹

Durant els últims anys els membres del grup de química estructural de materials de la DTU (*Technical University of Denmark*) i els de ICAT (*Centre de recerca interdisciplinari en aplicacions catalítiques*) han conduït els seus esforços en el camp del desenvolupament de nous materials i més concretament en la síntesi, caracterització, determinació de la eficiència i escalat de membranes per a la reducció d'emissions de SO_2 . En aquest camp han sintetitzat i caracteritzat gran quantitat de compostos de vanadi combinant diferents sals de sofre, simples i complexes, de metalls alcalins amb V_2O_5 . Seguint les línies de recerca del grup de química estructural de materials, la meua aportació en aquest camp ha estat la síntesi i caracterització d'Oxo-Vanadi-Sulfats de $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ de diferents metalls alcalins $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ i } \text{Cs}^+$ formats per la reacció estequiomètrica entre M_2SO_4 , $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i V_2O_5 .

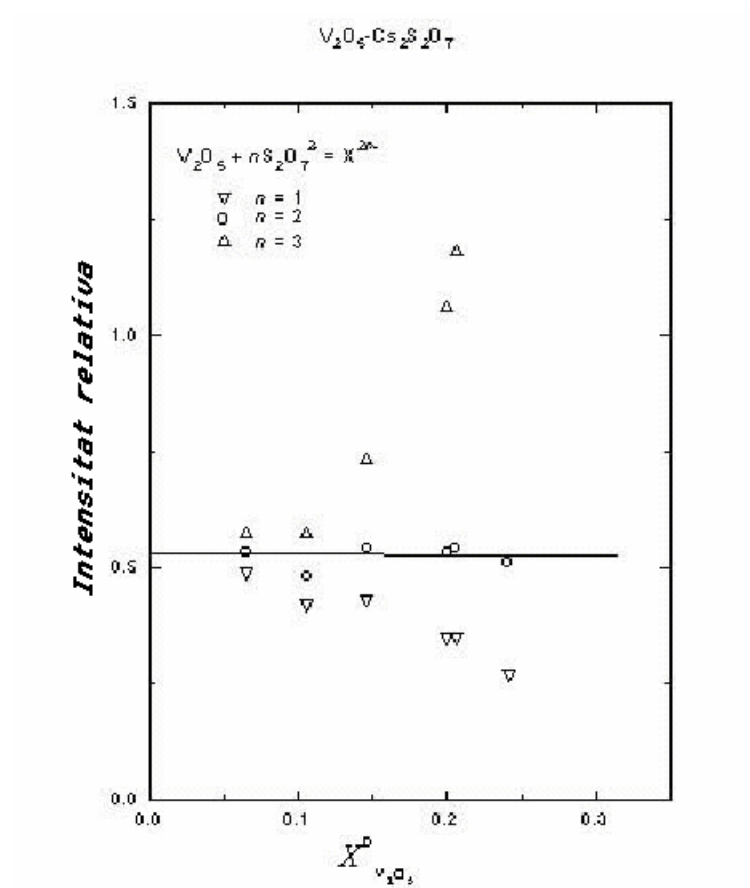


Figura 7: Diagrama que mostra la correcta estequiometria en el sistema de V_2O_5 - $Cs_2S_2O_7$

2. - OBJECTIUS

El present projecte està emmarcat dins de la línia de recerca del grup de química estructural de materials de la *Technical University of Denmark* i està encaminat a l'estudi de nous materials pel desenvolupament de membranes per a la reducció d'emissions de SO₂. La importància de l'estudi d'aquestes membranes és deguda al seu gran potencial per a dur a terme els processos de reducció d'emissions de SO₂ i pel gran impacte mediambiental causat per les emissions massives d'aquest gas a l'atmosfera.

Els objectius concrets del present projecte són els que es descriuen a continuació:

- Síntesi i caracterització d'Oxo-Vanadi-Sulfats de metalls alcalins M₃VO₂(SO₄)₂ on M = Na⁺, K⁺, Rb⁺ i Cs⁺. Aquests compostos han estat preparats per reacció estequiomètrica entre M₂SO₄, M₂S₂O₇ i V₂O₅ a elevada temperatura (350°C - 600°C). Posteriorment, s'ha dut a terme la seva caracterització utilitzant com a tècniques, l'espectroscòpia Raman, l'espectroscòpia d'infraroig i la microscòpia òptica. El propòsit és determinar les estructures d'aquests compostos i analitzar les similituds o diferències de les estructures obtingudes d'aquests compostos en funció dels diferents metalls alcalins presents.
- Paral·lelament s'ha dut a terme l'estudi del comportament electroquímic de la mescla fosa de K₂S₂O₇/ V₂O₅/ Na₂SO₄/ K₂SO₄/ Cs₂SO₄/ Li₂SO₄ a 450 °C sota l'atmosfera de SO₂ (0.29%), O₂ (4.88%), H₂O (2.30%) i N₂ (92.57%) en el·lectrodes d'or per tal de reproduir les condicions en les quals treballen les membranes de cel·les supressores de SO₂. Per aquest motiu, l'electròlit [(Li_{0.04}Na_{0.26}K_{0.64}Cs_{0.07})₂S_{2/3}O_{11/2}]₅V₂O₅ ha estat, en primer lloc, sintetitzat, i posteriorment caracteritzat mitjançant voltamperometria cíclica. El propòsit és determinar si la mescla fosa preparada és una bona elecció com a electròlit de membranes electroquímiques per a la reducció d'emissions de SO₂ en funció del seu comportament electroquímic i, en conseqüència, del rendiment real que presentaria la corresponent cel·la supressora de SO₂.

3. - *RESULTATS I DISCUSSIÓ*

Aquest capítol està dividit en dues parts. La primera part descriu la síntesi dels compostos d'Oxo-Vanadi-Sulfats de metalls alcalins $M_3VO_2(SO_4)_2$ on $M = Na^+$, K^+ , Rb^+ i Cs^+ i la seva posterior caracterització utilitzant com a tècniques, l'espectroscòpia Raman, l'espectroscòpia d'infraroig i la microscòpia òptica. La segona part descriu la síntesi de l'electròlit $[(Li_{0.04}Na_{0.26}K_{0.64}Cs_{0.07})_2S_{\frac{7}{3}}O_{11/2}]_5V_2O_5$ i l'estudi del seu comportament electroquímic mitjançant voltamperometria cíclica.

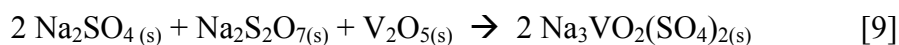
3.1 - Síntesi i caracterització dels compostos $M_3VO_2(SO_4)_2$

La síntesi d'Oxo-Vanadi-Sulfats de metalls alcalins $M_3VO_2(SO_4)_2$ on $M = Na^+$, K^+ , Rb^+ i Cs^+ s'ha realitzat per reacció estequiomètrica entre M_2SO_4 , $M_2S_2O_7$ i V_2O_5 a elevada temperatura (350°C - 600°C). Aquests compostos han estat caracteritzats per espectroscòpia Raman, espectroscòpia d'infraroig i microscòpia òptica

3.1.1 - Síntesi de $Na_3VO_2(SO_4)_2$

El $Na_3VO_2(SO_4)_2$ es va sintetitzar per reacció estequiomètrica entre Na_2SO_4 , $Na_2S_2O_7$ i V_2O_5 a elevada temperatura (350°C - 600°C). Els disulfats de metalls alcalins purs i secs no es troben disponibles comercialment. Per aquest motiu, el $Na_2S_2O_7$ altament higroscòpic ha estat preparat per descomposició tèrmica de $Na_2S_2O_8$ (Merck, p.a) en aire sec, posteriorment guardat en un vial segellat, i manipulat únicament dins la cambra d'humitat controlada, amb un contingut d'aigua inferior a 5 ppm.^{10,11} A continuació, el $Na_2S_2O_7$ es va mesclar amb Na_2SO_4 (Merck, p.a., >99.5%) i V_2O_5 (Cerac, 99.9%) en les següents proporcions molars: $Na_2SO_4/V_2O_5 = 2$ i $Na_2S_2O_7/V_2O_5 = 1$. Seguidament, la mescla va ser introduïda en un vial dins la cambra d'humitat controlada, i posteriorment el vial va ser segellat i escalfat dins el forn tubular.

La reacció que s'espera que tingui lloc a aquestes condicions és:



Per tal d'obtenir 10 g de $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ es van utilitzar les següents quantitats de reactius: 3.227 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, 4.128 g de Na_2SO_4 i 2.644 g de V_2O_5 .

Malauradament, no es va aconseguir fondre aquesta mescla de reacció al forn tubular, i aquesta reacció no va tenir lloc. Per aquest motiu, es va decidir escalfar el vial que contenia la mescla sòlida dins la mufla. En primer terme, es van escollir els següents paràmetres de reacció: temperatura: 400 °C, temps: 8 hores. No obstant, després de 8 hores la mescla encara no era fosa i es va decidir augmentar la temperatura i el temps de reacció. Així, es va sotmetre la mescla a 600 °C durant 10 hores. Posteriorment, la temperatura es va anar disminuint durant dues hores fins a la temperatura de sòlidus, al voltant de 350 °C, i finalment es va portar la mescla a temperatura ambient.

Un cop sintetitzat el compost, el vial va ser inspeccionat al microscopi òptic, i s'observaren diverses fases. Primerament, tal i com es pot veure a la figura 8, s'aprecia una fase cristal·lina de color ambre (però de color platejat a través del vial) en forma de plaques fines i ondulades sobre una massa amorfa de color marró vermellosa fosca. Mentre que els cristalls corresponen a la sal $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ formada, a la fase amorfa es pot trobar tant aquest compost no cristal·litzat com part dels reactius inicials que no hagin reaccionat. En la figura 8, al ser en blanc i negre, es pot diferenciar la fase cristal·lina per la placa fina i allargada de tonalitats blanques, mentre que la fase amorfa és tota la massa de tonalitats negres on reposa el cristall. Abans de fer la posterior caracterització del compost preparat es va separar la fase cristal·lina de la fase amorfa.

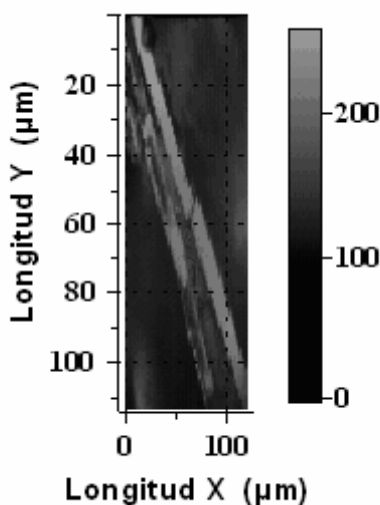


Figura 8: Placa fina i ondulada del cristall de $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ reposant sobre la fase amorfa observada amb el microscopi òptic.

3.1.2 - Síntesi de $K_3VO_2(SO_4)_2$

El $K_3VO_2(SO_4)_2$ es va obtenir per reacció estequiomètrica entre K_2SO_4 , $K_2S_2O_7$ i V_2O_5 a elevada temperatura (350°C - 600°C). El $K_2S_2O_7$ altament higroscòpic ha estat preparat per descomposició tèrmica del seu corresponent peroxodisulfat $K_2S_2O_8$ (Merck, p.a.) en atmosfera seca de N_2 a 300°C . El $K_2S_2O_7$ obtingut va ser guardat en un vial segellat, i només obert i manipulat dins la cambra d'humitat controlada, amb un contingut d'aigua inferior a 5 ppm. El K_2SO_4 (Fluka, p. a.) va ser assecat sota condicions de buit a 300°C durant 4 hores i guardat a la caixa de guants fins al seu posterior ús. El V_2O_5 va ser adquirit de Cerac (pur, 99.9%) i al no ser un compost higroscòpic es va poder emmagatzemar i manipular a fora de la caixa de guants.^{10,12,13,14.}

En base al diagrama quasi ternari de fases M_2SO_4 - $M_2S_2O_7$ - V_2O_5 que es mostra a la figura 9, es van escollir les següents proporcions molars de K_2SO_4 , $K_2S_2O_7$ i V_2O_5 per tal d'obtenir $K_3VO_2(SO_4)_2$: $K_2SO_4 / V_2O_5 = 2$ i $K_2S_2O_7 / V_2O_5 = 1$. Seguidament la mescla va ser introduïda en un vial dins la cambra d'humitat controlada, i posteriorment el vial va ser segellat i escalfat dins el forn tubular.

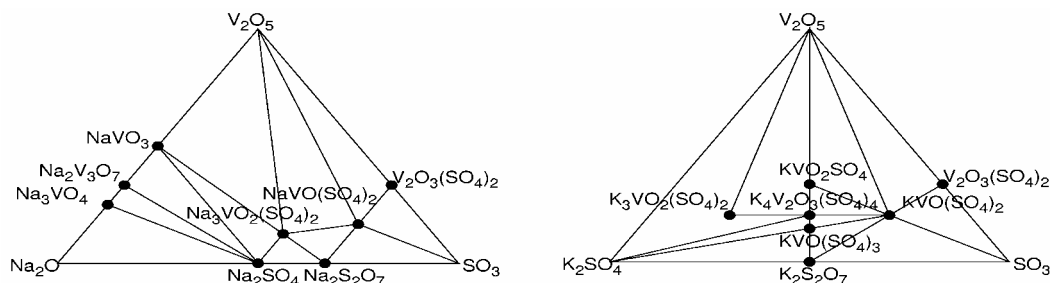
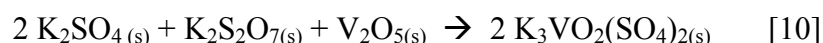


Figura 9: Diagrames de fases realitzats per Glazyrin, Krsilnikov i Ivakin.^{15, 16} Per a major claredat, al diagrama del costat dret s'ha representat un sistema quasi ternari de fases per K_2SO_4 - SO_3 - V_2O_5 , en comptes del referenciat a la bibliografia per K_2O - SO_3 - V_2O_5 .⁶

La reacció que s'espera que tingui lloc a aquestes condicions és:



Les següents quantitats de reactius van ser barrejades per tal d'obtenir 10 g de $K_3VO_2(SO_4)_2$: 3.236 g de $K_2S_2O_7$, 4.428 g de K_2SO_4 i 2.322 g de V_2O_5 .

Aquesta mescla va ser sotmesa a les següents condicions de reacció: temperatura: 350° C, temps: 20 hores. Després de 20 hores la major part de la mescla era fosa, i es va decidir continuar equilibrant la mescla a la mateixa temperatura durant 48 hores. Passades 48 hores la mescla era totalment fosa i es va decidir continuar a la mateixa temperatura durant 120 hores més. Posteriorment, la temperatura es va anar disminuint durant 24 hores fins a la temperatura de sòlids, al voltant de 320° C, i finalment es va portar la mescla a temperatura ambient.

Un cop sintetitzat el compost, el vial va ser inspeccionat al microscopi òptic, i es distingiren diverses fases. Tal i com s'observa a la figura 10, s'aprecia una fase cristal·lina de color blau o groc depenent del costat (groc a través del vial) en forma de cristalls grans, llargs i ondulats sobre una massa amorfa de color marró vermellosa fosca. Mentre que els cristalls corresponen a la sal $K_3VO_2(SO_4)_2$ formada, a la fase amorfa es pot trobar tant aquest compost no cristal·litzat com part dels reactius inicials que no hagin reaccionat. En la figura 10, al ser en blanc i negre, es pot diferenciar la fase cristal·lina per la massa gran i llarga de tonalitats blanques al centre de la imatge, mentre que la fase amorfa és tota la massa de tonalitats negres on reposa el cristall. Abans de realitzar la caracterització del compost format es va separar la fase cristal·lina de la fase amorfa.

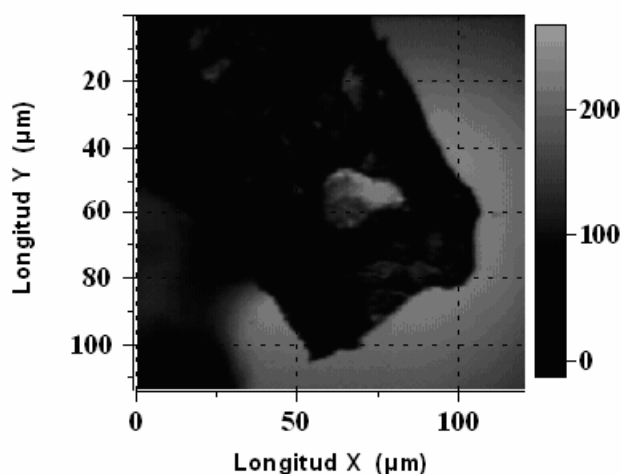


Figura 10: Massa gran i llarga del cristall de $K_3VO_2(SO_4)_2$ reposant sobre la fase amorfa observada al microscopi òptic.

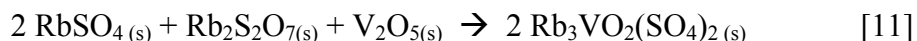
Cal remarcar que el cristall de $K_3VO_2(SO_4)_2$ observat al microscopi mostra el fenomen de policroïsmes, ja que segons la direcció dels raigs lluminosos que l'il·luminen presenta diferents colors (blau o groc).

3.1.3 - Síntesi de $Rb_3VO_2(SO_4)_2$

El $Rb_3VO_2(SO_4)_2$ es va obtenir per reacció estequiomètrica entre Rb_2SO_4 , $Rb_2S_2O_7$ i V_2O_5 a elevada temperatura ($350^\circ C$ - $600^\circ C$). El $Rb_2S_2O_7$ altament higroscòpic ha estat preparat per descomposició tèrmica del seu corresponent peroxodisulfat ($Rb_2S_2O_8$). El $Rb_2S_2O_8$ va ser sintetitzat al laboratori amb anterioritat a la realització d'aquest projecte. El $Rb_2S_2O_7$ obtingut va ser guardat en un vial segellat, i només obert i manipulat dins la cambra d'humitat controlada, amb un contingut d'aigua inferior a 5 ppm. El Rb_2SO_4 (Merc, p. a.) va ser assecat sota condicions de buit a $300^\circ C$ durant 4 hores i guardat a la caixa de guants fins al seu posterior ús. El V_2O_5 va ser adquirit de Cerac (pur, 99.9%) i al no ser un compost higroscòpic es va poder emmagatzemar i manipular a fora de la caixa de guants.^{10,13.}

Es van escollir les següents proporcions molars de Rb_2SO_4 , $Rb_2S_2O_7$ i V_2O_5 per tal d'obtenir $Rb_3VO_2(SO_4)_2$: $Rb_2SO_4 / V_2O_5 = 2$ i $Rb_2S_2O_7 / V_2O_5 = 1$. Seguidament la mescla va ser introduïda en un vial dins la cambra d'humitat controlada, i posteriorment el vial va ser segellat i escalfat dins el forn tubular.

La reacció que s'espera que tingui lloc a aquestes condicions és:



Les següents quantitats de reactius van ser barrejades per tal d'obtenir 10 g de $Rb_3VO_2(SO_4)_2$: 3.262 g de $Rb_2S_2O_7$, 5.020 g de Rb_2SO_4 i 1.710 g de V_2O_5 .

Aquesta mescla va ser sotmesa a les següents condicions de reacció: temperatura: $350^\circ C$, temps: 96 hores. Després de 96 hores tota la mescla era fosa i es va decidir disminuir la temperatura a $340^\circ C$ durant 24 hores. Després de 24 hores l'aspecte de mescla era l'esperat i es va disminuir la temperatura a $330^\circ C$ durant 48

hores per tal d'obtenir un bon creixement cristal·lí. Passades les 48 hores l'aspecte de mescla era molt bo i es va decidir deixar la mateixa temperatura durant 96 hores. Després de 96 hores l'aspecte de mescla continuava sent l'esperat i es va disminuir la temperatura molt lentament per tal d'obtenir uns cristalls de grans dimensions. Així, la mescla va ser sotmesa a 320° C durant 168 hores. Posteriorment es va decidir disminuir lentament la temperatura fins a la temperatura de sòlids durant 24 hores i finalment es va portar la mescla a temperatura ambient.

Un cop sintetitzat el compost, el vial va ser inspeccionat al microscopi òptic, i es distingiren diverses fases. Tal i com s'observa a la figura 11, s'aprecia una fase cristal·lina de color taronja (però de color marró a través del vial) en forma de llargs, grans i ondulats cristalls, al costat de la paret del vial, sobre una massa amorfa de color marró vermellosa fosca. Mentre que els cristalls corresponen a la sal $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ formada, a la fase amorfa es pot trobar tant aquest compost no cristal·litzat com part dels reactius inicials que no hagin reaccionat. En la figura 11, al ser en blanc i negre, es pot diferenciar la fase cristal·lina per la massa gran i llarga de tonalitats blanques al centre de la imatge, mentre que la fase amorfa és tota la massa de tonalitats negres on reposen els cristalls. Abans de fer la caracterització es va separar la fase cristal·lina del compost preparat de la fase amorfa que l'envolta.

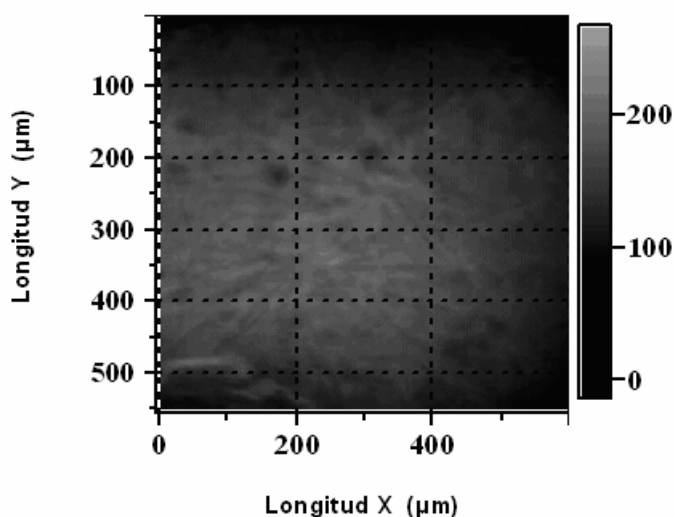


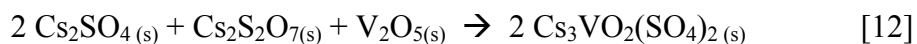
Figura 11: Massa gran i llarga del cristalls de $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ reposant sobre la fase amorfa observada al microscopi òptic.

3.1.4 - Síntesi de $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$

La sal fosa $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ es va obtenir per reacció estequiomètrica entre Cs_2SO_4 , $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i V_2O_5 a elevada temperatura (350°C - 600°C). El $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ altament higroscòpic ha estat preparat per descomposició tèrmica del seu corresponent peroxodisulfat, $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$. El $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$ va ser sintetitzat al laboratori amb anterioritat a la realització d'aquest projecte. El $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ obtingut va ser guardat en un vial segellat, i només obert i manipulat dins la cambra d'humitat controlada, amb un contingut d'aigua inferior a 5 ppm. El Cs_2SO_4 (Merc, p. a. $> 99.5\%$) va ser assecat sota condicions de buit a 300°C durant 4 hores i guardat a la caixa de guants fins al seu posterior ús. El V_2O_5 va ser adquirit de Cerac (pur, 99.9%) i al no ser un compost higroscòpic es va poder emmagatzemar i manipular a fora de la caixa de guants.^{10,13,14.}

Es van escollir les següents proporcions molars de Cs_2SO_4 , $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i V_2O_5 per tal d'obtenir $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$: $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5 = 2$ i $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5 = 1$. Seguidament la mescla va ser introduïda en un vial dins la cambra d'humitat controlada, i posteriorment el vial va ser segellat i escalfat dins el forn tubular.

La reacció que s'espera que tingui lloc a aquestes condicions és:



Les següents quantitats de reactius van ser barrejades per tal d'obtenir 10 g de $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$: 3.236 g de $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$, 4.428 g de Cs_2SO_4 i 2.322 g de V_2O_5

Aquesta mescla va ser sotmesa a les següents condicions de reacció: temperatura: 350°C , temps: 6 hores. Després de 6 hores tota la mescla era fosa i es va decidir disminuir la temperatura a 300°C durant 12 hores. Passades 12 hores l'aspecte de mescla no era l'esperat, així que es va augmentar la temperatura a 400°C durant un curt període de temps (2 hores). Al cap de dues hores, tota la mescla era fosa un altre cop i es va decidir disminuir la temperatura a 300°C i mantenir el sistema en aquestes condicions durant 22 hores. Després de 22 hores l'aspecte de mescla era l'esperat, per la qual cosa es va disminuir la temperatura només una mica per tal d'obtenir un bon creixement cristal·lí. En aquest punt la mescla va ser sotmesa a una temperatura de 290°C durant 6 hores, i a continuació a 280°C durant 16 hores. Un cop realitzat aquest

tractament, l'aspecte del sòlid obtingut era molt bo i es va decidir continuar disminuint la temperatura fins a 270 ° C durant 24 hores. Posteriorment, la temperatura es va anar disminuint durant dotze hores més fins a la temperatura de sòlidus (250 °C) i finalment es va portar la mescla a temperatura ambient.

Un cop sintetitzat el compost, el vial va ser inspeccionat al microscopi òptic, distingint-se diverses fases. A la figura 12, s'aprecia, per una banda, una fase cristal·lina de color blau o groc (però de color groc a través del vial) en forma de plaques ondulades, que roman sobre una matriu amorfa de color marró vermellosa fosca. Mentre que els cristalls corresponen a la sal $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ formada, a la fase amorfa es pot trobar tant aquest compost no cristal·litzat com part dels reactius inicials que no hagin reaccionat. En la figura 12, al ser en blanc i negre, es pot diferenciar la fase cristal·lina per les plaques ondulades de tonalitats blanques al centre de la imatge, mentre que la fase amorfa és tota la massa de tonalitats negres on reposen els cristalls. Abans de fer la caracterització es va separar fase cristal·lina del compost preparat de la fase amorfa que l'envolta.

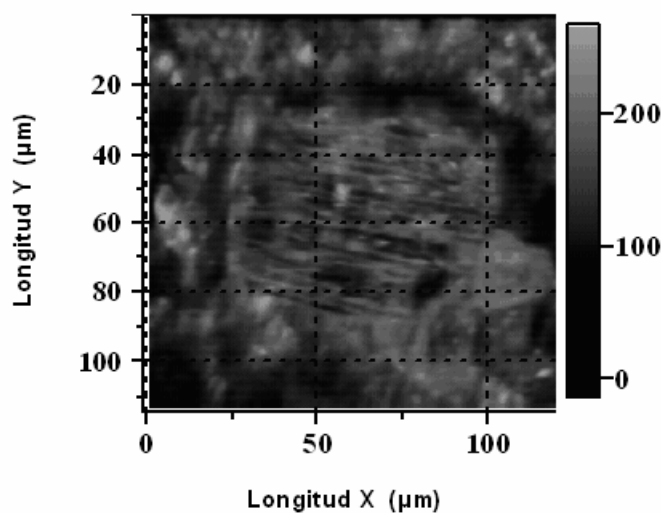


Figura 12: Plaques ondulades del cristall de $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ reposant sobre la fase amorfa observada al microscopi òptic.

Cal remarcar que el cristall de $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ observat al microscopi mostra el fenomen de policroïsm, ja que segons la direcció dels raigs lluminosos que l'il·luminen presenta diferents colors (blau o groc).

3.1.5 - Consideracions generals sobre la síntesi

El creixement cristal·lí, la mida i la forma dels cristalls obtinguts durant la síntesi de les sals foses de $M_3VO_2(SO_4)_2$ poden ser atribuïts a diversos factors, tals com al número de punts de nucleació, al mecanisme d'agitació del sistema, a la convecció, a la microestructura més estable, al mecanisme de nucleació, a la temperatura, a la velocitat de creixement i al temps. L'efecte de cadascun d'aquests diversos factors es discuteix a continuació:

Número de punts de nucleació: El procés de creixement cristal·lí comença amb la fase de nucleació, en què uns quants àtoms o molècules en un líquid o vapor sobresaturat comencen a formar clústers que derivaran en cristalls. Si existeixen pocs punts de creixement d'aquests cristalls (punts de nucleació), apareixen menys cristalls, però cadascun d'ells de mida més gran. Per contraposició, si hi ha molts llocs de nucleació resultaran més cristalls però d'una mida més petita, cosa que no és desitjable. En moltes recristal·litzacions la pols ambiental del laboratori pot propiciar punts de nucleació.

Mecanisme d'agitació (mecànic): La pertorbació mecànica del recipient (vial), on es dona el creixement del cristall, ocasiona cristalls més petits.

Convecció: El creixement dels cristalls per convecció es fa creant un gradient tèrmic en el recipient on es dona el creixement cristal·lí. La velocitat del corrent de convecció és proporcional al gradient tèrmic en tot el vial. S'ha de tenir cura de no fer un gradient tèrmic massa gran, o la convecció serà massa ràpida i inhibirà el creixement del cristall.

Microestructura estable: Un aspecte clau del procés de creixement del cristall és definir les condicions de creixement que condueixen a les microestructures més estables (l'estructura del cristall que s'observa al microscopi). La microestructura d'un cristall depèn, en part, de la interfície sòlid/líquid quan el cristall s'està formant. Quan la interfície és planar, es produeix una estructura més uniforme i monòtona. L'estructura planar té un menor nombre de defectes (imperfeccions) i una composició més uniforme. El ritme de creixement del cristall i la distribució de temperatura en el líquid prop de la interfície afecten a la forma de la interfície i com a conseqüència a la microestructura obtinguda.

Mecanisme de nucleació: El mecanisme de canvi de fase inclou, simultàniament, els processos de nucleació i creixement. El creixement es pot dividir en dues etapes

isotèrmiques: prenucleació, on es dona un creixement concurrentment dels punts de nucleació; i el creixement pròpiament dit, en el qual la transformació es completa totalment degut a l'expansió d'aquests punts de nucleació.

Temperatura i velocitat de creixement: Tant les diferents propietats cinètiques de nucleació com la temperatura de fusió/solidificació i, consegüentment, la mida dels cristalls varien d'un compost a un altre.

Temps: Refredaments lents produeixen cristalls més grans i refredaments ràpids resulten en cristalls més petits.

3.1.6 - Caracterització de les sals de $M_3VO_2(SO_4)_2$ per espectroscòpia d'infraroig.

Les sals foses de $M_3VO_2(SO_4)_2$ obtingudes han estat caracteritzades per espectroscòpia d'infraroig (IR). Pels compostos de tipus $M_3VO_2(SO_4)_2$ ($M = Na^+, K^+, Rb^+$ i Cs^+), cal esperar, a priori, modes de vibració similars als dels grups que els conformen. Així, per una banda, s'hauria de detectar una banda de tensió (*stretching*) prop dels 1000 cm^{-1} pel mode $\nu(V^V=O)$. En el cas del grup SO_4^{2-} , quan aquest es troba en estat lliure amb una configuració tetraèdrica regular mostra nou modes de vibració diferents, dels quals n'hi ha sis de doblement degenerats. Per tant, podrien observar-se fins a quatre bandes diferents a l'espectre d'IR: i) $\nu_1(SO_4^{2-})$: mode de tensió a $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$; ii) $\nu_2(SO_4^{2-})$: mode de deformació angular (*bending*) degenerat a $\sim 450\text{ cm}^{-1}$; iii) $\nu_3(SO_4^{2-})$: mode de tensió degenerat a $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$; iv) $\nu_4(SO_4^{2-})$: mode de deformació angular degenerat a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$. D'aquests quatre modes, però, només ν_3 i ν_4 són actius, teòricament, a l'IR. No obstant, la interacció entre ions a les sals preparades pot reduir la simetria del grup SO_4^{2-} , la qual cosa pot afectar significativament al seu comportament a l'IR. Així, aquest efecte pot conduir a una separació de les bandes de ν_3 i ν_4 del grup de SO_4^{2-} en diversos components. A més a més, pot provocar que els modes ν_1 i ν_2 esdevinguin actius a l'IR. Finalment, la formació d'enllaços entre els fragments VO_2^+ i SO_4^{2-} pot comportar l'aparició de noves bandes a l'espectre d'IR.

A la figura 13 es mostren els espectres d'IR dels compostos $M_3VO_2(SO_4)_2$, que tot seguit es passen a descriure.

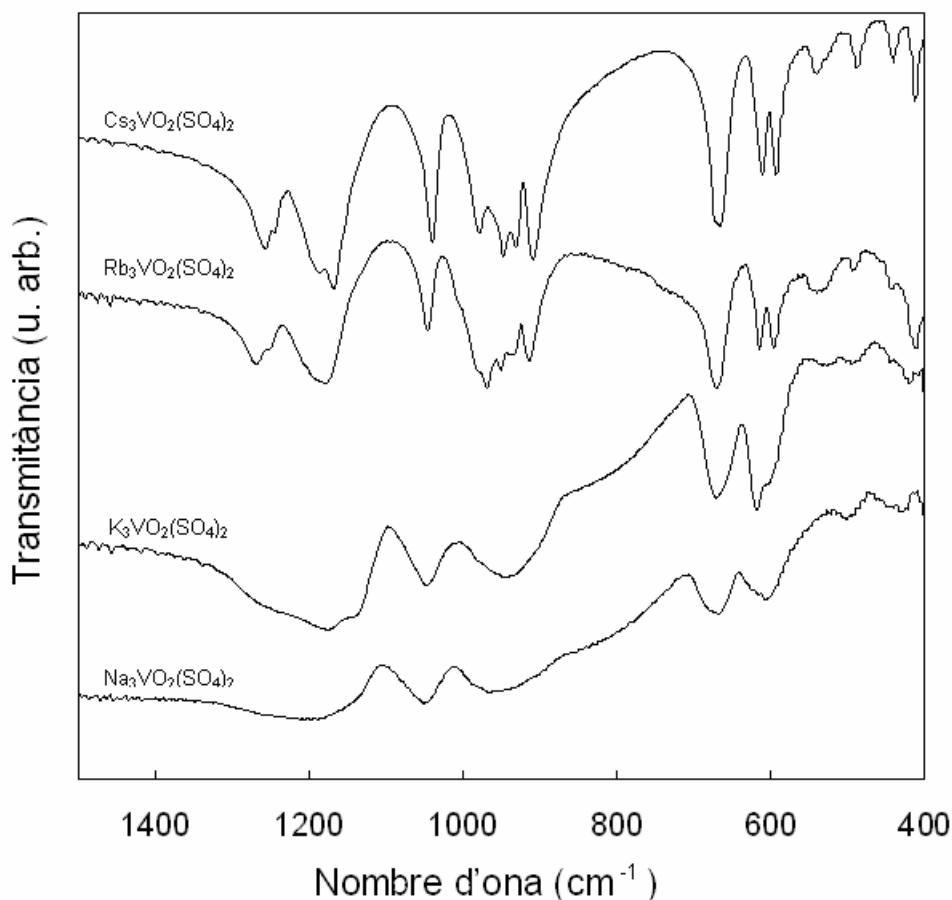


Figura 13: Espectres d'IR de $Na_3VO_2(SO_4)_2$, $K_3VO_2(SO_4)_2$, $Rb_3VO_2(SO_4)_2$ i $Cs_3VO_2(SO_4)_2$ en el rang de 400 a 1400 cm^{-1} .

3.1.6.1 - $Na_3VO_2(SO_4)_2$

La figura 13 mostra l'espectre d'IR de $Na_3VO_2(SO_4)_2$, que presenta 6 grups de bandes d'absorció diferents. La primera banda dèbil a 435 cm^{-1} es pot assignar als modes de vibració $\nu_2(V-SO_4)$ o $\nu_2(V-SO_4-V)$, que són modes de deformació angular de SO_4^{2-} . Aquesta banda no és, teòricament, permesa a l'IR, però, com ja s'ha dit, l'asimetria causada per la interacció entre els ions pot causar que acabi apareixent a l'espectre. De fet, aquesta banda dèbil també s'ha trobat pel compost $K_3VO_2(SO_4)_2$, mentre que s'observa com a múltiples bandes mitges o dèbils en els altres casos. La segona banda a 515 cm^{-1} és possiblement deguda al $\nu(V-O_{Equatorial})$ i s'observa també en

la resta de compostos preparats. Aquest mode de vibració s'associa a les vibracions d'enllaços V-O en què l'àtom d'oxigen es troba enllaçat entre dos àtoms de vanadi, tal i com es mostra més endavant a la figura 16. Entre 600-700 cm^{-1} hi ha dues bandes febles assignades a ν_4 (V-SO₄) i/o ν_4 (V-SO₄-V), les quals són també modes de deformació angular de SO₄²⁻. Aquestes bandes s'observen com a múltiples bandes d'intensitat mitja o elevada per a tots els altres compostos. A 950 cm^{-1} hi ha una banda molt dèbil i ampla, i que és probablement ν_1 (V-SO₄) o ν_1 (V-SO₄-V), dos possibles modes de tensió de SO₄²⁻. De nou, aquesta banda no és, teòricament, permesa a l'IR. La banda dèbil amb el pic màxim a 1050 cm^{-1} s'associa al mode de tensió de V=O en què l'àtom d'oxigen és terminal (veure figura 16). Aquesta banda és sorprenentment dèbil en comparació amb Rb₃VO₂(SO₄)₂ i Cs₃VO₂(SO₄)₂, però és molt similar a l'obtinguda per K₃VO₂(SO₄)₂. L'última banda a 1185 cm^{-1} és segurament deguda a ν_3 (V-SO₄) o ν_3 (V-SO₄-V), que és un mode diferent de tensió de SO₄²⁻. Totes aquestes bandes, que es recullen de manera resumida a la taula 1, es troben dins del rang espectral esperat segons treballs precedents.^{11,17}

Assignacions per Na ₃ VO ₂ (SO ₄) ₂	Senyals d'IR (cm^{-1})
ν_2 (V-SO ₄) o ν_2 (V-SO ₄ -V)	~ 435 w
ν (V-O _{Equatorial})	~ 515 w
ν_4 (V-SO ₄) o/i ν_4 (V-SO ₄ -V)	~ 605 w
	~ 675 w
ν_1 (V-SO ₄) o/i ν_1 (V-SO ₄ -V)	~ 950 vw, br
ν_1 (V=O)	~ 1050 w
ν_3 (V-SO ₄) o ν_3 (V-SO ₄ -V)	~ 1185 vw, br

Taula 1: Senyals d'IR (cm^{-1}) per a Na₃VO₂(SO₄)₂ en el rang de 400 – 1400 cm^{-1} .^a

^a Abreviatures: s = strong (intens); m = medium (mig); w = weak (feble); br: broad (ample); v = very (molt)

3.1.6.2 - $K_3VO_2(SO_4)_2$

La figura 13 mostra l'espectre d'IR de $K_3VO_2(SO_4)_2$, que conté 6 grups de bandes d'absorció diferents. La primera banda dèbil a 430 cm^{-1} és probablement deguda a $\nu_2(V-SO_4)$ o $\nu_2(V-SO_4-V)$, que són modes de deformació angular de SO_4^{2-} . Com ja s'ha dit, aquesta banda no és, teòricament, permesa a l'IR. A la segona regió entre $500-530\text{ cm}^{-1}$, trobem dues bandes assignades a $\nu(V-O_{\text{Equatorial}})$, que en canvi, s'observa també en els altres compostos però com a una única banda. Entre $600-700\text{ cm}^{-1}$ hi ha tres bandes d'intensitat mitja que s'associen als modes $\nu_4(V-SO_4)$ i/o $\nu_4(V-SO_4-V)$, els quals són també modes de deformació angular de SO_4^{2-} . A 950 cm^{-1} hi ha una banda molt dèbil i ampla, i que és probablement deguda a $\nu_1(V-SO_4)$ o $\nu_1(V-SO_4-V)$, dos possibles modes de tensió de SO_4^{2-} . Encara que aquesta banda no és, teòricament, permesa a l'IR, també s'observa pels altres compostos. La banda dèbil amb el pic màxim a 1050 cm^{-1} s'assigna al mode de tensió de $V=O$. L'última banda a 1170 cm^{-1} és segurament deguda a $\nu_3(V-SO_4)$ o $\nu_3(V-SO_4-V)$, que és un mode diferent de tensió de SO_4^{2-} . Totes aquestes bandes es troben dins del rang espectral esperat segons estudis precedents,^{12,13,17} i es recullen de forma resumida a la taula 2.

Assignacions per $K_3VO_2(SO_4)_2$	Senyals d'IR (cm^{-1})
$\nu_2(V-SO_4)$ o $\nu_2(V-SO_4-V)$	$\sim 430\text{ w}$
$\nu(V-O_{\text{Equatorial}})$	$\sim 510\text{ w}$
	$\sim 525\text{ w}$
$\nu_4(V-SO_4)$ o/i $\nu_4(V-SO_4-V)$	$\sim 595\text{ m}$
	$\sim 610\text{ m}$
	$\sim 680\text{ m, br}$
$\nu_1(V-SO_4)$ o $\nu_1(V-SO_4-V)$	$\sim 950\text{ vw, br}$
$\nu_1(V=O)$	$\sim 1050\text{ w}$
$\nu_3(V-SO_4)$ o $\nu_3(V-SO_4-V)$	$\sim 1170\text{ w}$

Taula 2: Senyals d'IR (cm^{-1}) per a $K_3VO_2(SO_4)_2$ en el rang de $400 - 1400\text{ cm}^{-1}$

3.1.6.3 - $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$

La figura 13 mostra l'espectre d'IR de $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, el qual presenta 6 grups de bandes d'absorció diferents. A la primera regió, entre $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ hi ha diverses bandes d'intensitat mitja i són probablement degudes a $\nu_2(\text{V-SO}_4)$ o $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$, que són diferents modes de deformació angular de SO_4^{2-} . Aquestes bandes no són, teòricament, permeses a l'IR, i també s'observen per a $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ i $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. A la segona regió, la banda a 545 cm^{-1} és possiblement deguda a $\nu(\text{V-O}_{\text{Equatorial}})$ i s'observa també en els altres compostos. Entre $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ hi ha dues bandes d'intensitat mitja i una d'intensa que s'associen als modes $\nu_4(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$, els quals són diferents modes de deformació angular de SO_4^{2-} . Entre $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ hi ha diverses bandes dèbils i amples, i són probablement degudes a $\nu_1(\text{V-SO}_4)$ o $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$, dos possibles modes de tensió de SO_4^{2-} . Aquestes bandes no són, teòricament, permeses a l'IR. La banda mitja amb el pic màxim a 1050 cm^{-1} és el mode de tensió de V=O , molt similar a la de $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. L'última regió entre $1180\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ és segurament deguda a $\nu_3(\text{V-SO}_4)$ o $\nu_3(\text{V-SO}_4\text{-V})$, que són modes diferents de tensió de SO_4^{2-} . Totes aquestes bandes són molt similars a les mesurades per a $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ però la majoria d'elles no es troben presents ni en $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ ni en $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. Totes aquestes bandes es troben dins del rang espectral esperat segons la bibliografia,¹³ i es troben resumides a la taula 3.

Assignacions per $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	Senyals d'IR (cm^{-1})
$\nu_2(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 415 m
	~ 465 m
	~ 493 w
$\nu(\text{V-O}_{\text{equatorial}})$	~ 545 w
$\nu_4(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 600 m
	~ 617 m
	~ 670 s
$\nu_1(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 915 w
	~ 940 vw, br
	~ 955 vw, br
	~ 970 vw, br

$\nu_1(\text{V}=\text{O})$	$\sim 1050 \text{ m}$
$\nu_3(\text{V}-\text{SO}_4)$ o/i $\nu_3(\text{V}-\text{SO}_4-\text{V})$	$\sim 1180 \text{ m, br}$
	$\sim 1200 \text{ vw, br}$
	$\sim 1250 \text{ vw}$
	$\sim 1270 \text{ w}$

Taula 3: Senyals d'IR (cm^{-1}) per a $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de $400 - 1400 \text{ cm}^{-1}$

3.1.6.4 - $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$

La figura 13 mostra l'espectre d'IR de $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, el qual conté 6 grups de bandes d'absorció diferents. A la primera regió entre $415-500 \text{ cm}^{-1}$ hi ha diverses bandes d'intensitat mitja i són probablement degudes a $\nu_2(\text{V}-\text{SO}_4)$ o $\nu_2(\text{V}-\text{SO}_4-\text{V})$, que són diferents modes de deformació angular de SO_4^{2-} . Aquestes bandes no són, teòricament, permeses a l'IR, i també s'observen per a $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ i $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. A la segona regió, la banda a 555 cm^{-1} és possiblement deguda a $\nu(\text{V}-\text{O}_{\text{Equatorial}})$ i s'observa també en els altres compostos. Entre $590-675 \text{ cm}^{-1}$ hi ha tres bandes d'intensitat forta que s'associen als modes $\nu_4(\text{V}-\text{SO}_4)$ i/o $\nu_4(\text{V}-\text{SO}_4-\text{V})$, els quals són diferents modes de deformació angular de SO_4^{2-} . Entre $900-1000 \text{ cm}^{-1}$ hi ha diverses bandes dèbils i amples, i són probablement degudes a $\nu_1(\text{V}-\text{SO}_4)$ o $\nu_1(\text{V}-\text{SO}_4-\text{V})$, dos possibles modes de tensió de SO_4^{2-} . Aquestes bandes no són, teòricament, permeses a l'IR. La banda intensa amb el pic màxim a 1045 cm^{-1} és el mode de tensió de $\text{V}=\text{O}$, molt similar a la de $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. L'última regió entre $1170-1260 \text{ cm}^{-1}$ és possiblement deguda a $\nu_3(\text{V}-\text{SO}_4)$ o $\nu_3(\text{V}-\text{SO}_4-\text{V})$, que són modes diferents de tensió de SO_4^{2-} . Totes aquestes bandes són molt similars a les obtingudes per a $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ però la majoria d'elles no es troben presents ni en $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ ni en $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. Totes aquestes bandes es troben dins del rang espectral esperat segons estudis precedents,¹³ i es recullen de forma resumida a la taula 4.

Assignacions per $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	Senyals d'IR (cm^{-1})
$\nu_2(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 415 m
	~ 445 m
	~ 495 m
$\nu(\text{V-O}_{\text{Equatorial}})$	~ 555 w, br
$\nu_4(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 595 s
	~ 615 s
	~ 670 s
$\nu_1(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 910 w
	~ 935 vw, br
	~ 950 w, br
	~ 980 w, br
$\nu_1(\text{V=O})$	~ 1045 s
$\nu_3(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_3(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 1170 m, br
	~ 1190 vw, br
	~ 1245 vw
	~ 1260 w

Taula 4: Senyals d'IR (cm^{-1}) per a $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de 400 – 1400 cm^{-1}

3.1.7 - Caracterització per espectroscòpia Raman de les sals $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$

A més a més de l'espectroscòpia d'IR, també s'ha utilitzat l'espectroscòpia Raman per a caracteritzar les sals foses de $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. Com ja s'ha comentat, si es considera que els compostos $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ i Cs^+) estan formats pels ions M^+ , VO^{2+} i SO_4^{2-} , s'hauria d'esperar observar les vibracions dels grups lliures dels ions moleculars que els componen (VO^{2+} i SO_4^{2-}). En aquest cas, i a diferència del que succeïa per a l'espectroscòpia d'IR, les quatre possibles bandes vibracionals del grup SO_4^{2-} lliure tetraèdric (ν_1 , ν_2 , ν_3 i ν_4) són a priori permeses en espectroscòpia Raman. Ara bé, tal i com s'ha discutit amb anterioritat, la coordinació dels ions sulfat i les interaccions amb altres ions fan reduir la simetria del sistema, el que es pot traduir en un canvi de les posicions de les bandes fonamentals, una disminució de la degeneració

dels modes del sulfat i l'aparició de noves bandes. Aquest comportament ha estat observat pels espectres Raman de les mescles foses de M_2SO_4 - V_2O_5 .^{11,17,18}. Una segona diferència entre els espectres Raman i IR enregistrats és que els espectres Raman s'han obtingut per a zones locals de la mostra, la qual cosa pot comportar alguna diferència quan es comparen ambdós espectres per a una mateixa mostra.

A continuació es discuteixen els resultats obtinguts en la caracterització dels compostos $Na_3VO_2(SO_4)_2$, $K_3VO_2(SO_4)_2$, $Rb_3VO_2(SO_4)_2$ i $Cs_3VO_2(SO_4)_2$ per espectroscòpia Raman.

3.1.7.1 - $Na_3VO_2(SO_4)_2$

La figura 14 mostra l'espectre Raman de $Na_3VO_2(SO_4)_2$, que presenta 4 grups de bandes diferents. La primera regió entre 450-500 cm^{-1} és probablement deguda a $\nu_2(V-SO_4)$ i/o $\nu_2(V-SO_4-V)$, que són diferents modes de deformació angular de SO_4^{2-} . A la segona regió, entre 600-700 cm^{-1} hi ha diverses bandes i són possiblement degudes a $\nu_4(V-SO_4)$ i/o $\nu_4(V-SO_4-V)$, les quals són també diferents modes de deformació angular per a SO_4^{2-} . A 997 cm^{-1} hi ha una banda molt intensa, i que s'associa a $\nu_1(V-SO_4)$ o $\nu_1(V-SO_4-V)$, dos possibles modes de tensió de SO_4^{2-} . L'última regió entre 1100-1200 cm^{-1} és probablement deguda a $\nu_3(V-SO_4)$ o $\nu_3(V-SO_4-V)$, que és un mode diferent de tensió de SO_4^{2-} .^{11,17} Totes aquestes bandes es troben dins del rang espectral esperat comparat amb la bibliografia,^{11,17,18} i es troben resumides a la taula 5. Tanmateix, és important remarcar l'absència d'una banda intensa a ~1000 - 1040 cm^{-1} deguda a la banda de tensió $\nu(V=O)$, present en d'altres compostos d'Oxo-Vanadi-Sulfats similars.²²

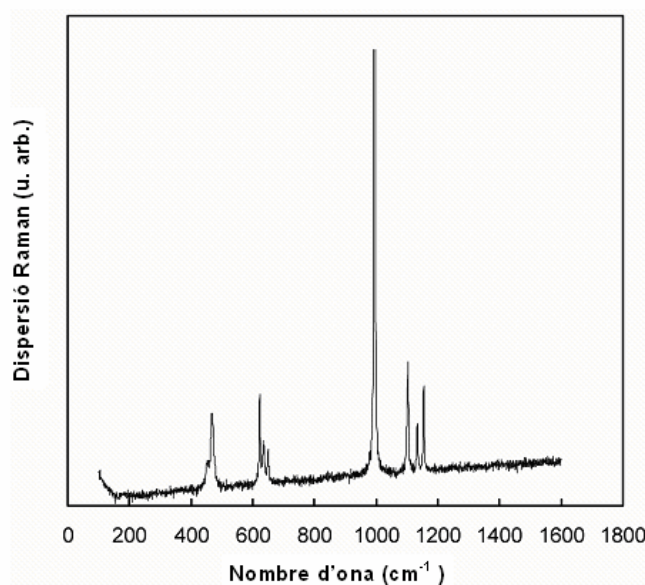


Figura 14: Espectre Raman de $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de 0 a 1600 cm^{-1} .

Assignacions per $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	Senyals Raman (cm^{-1})
$\nu_2(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$	$\sim 484\text{ w}$
	$\sim 500\text{ m}$
$\nu_4(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$	$\sim 603\text{ m}$
	$\sim 636\text{ w}$
	$\sim 688\text{ w}$
$\nu_1(\text{V-SO}_4)$ o $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$	$\sim 997\text{ vs}$
$\nu_3(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_3(\text{V-SO}_4\text{-V})$	$\sim 1100\text{ m}$
	$\sim 1150\text{ m}$
	$\sim 1180\text{ m}$

Taula 5: Senyals Raman (cm^{-1}) per a $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de $0 - 1600\text{ cm}^{-1}$.^b

Per tal d'analitzar l'absència d'aquesta banda de tensió esperada per a V=O , es va realitzar una ampliació de l'espectre Raman a la zona de $750 - 1150\text{ cm}^{-1}$. Com es pot veure a la figura 15 i a la taula 6, s'observen 3 bandes en aquesta zona. La banda dèbil present a 848 cm^{-1} és probablement deguda a un mode de vibració de V-O-V .¹¹ La banda intensa a 997 cm^{-1} s'assigna, tal i com s'ha comentat, al mode $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$, i la

^b Abreviatures: s = strong (intens); m = medium (mig); w = weak (feble); br: broad (ample); v = very (molt)

banda ampla amb el pic màxim a 1020 cm^{-1} és probablement deguda al mode de tensió de $\nu(\text{V}=\text{O})$, sorprenentment dèbil comparat amb altres compostos.¹⁷

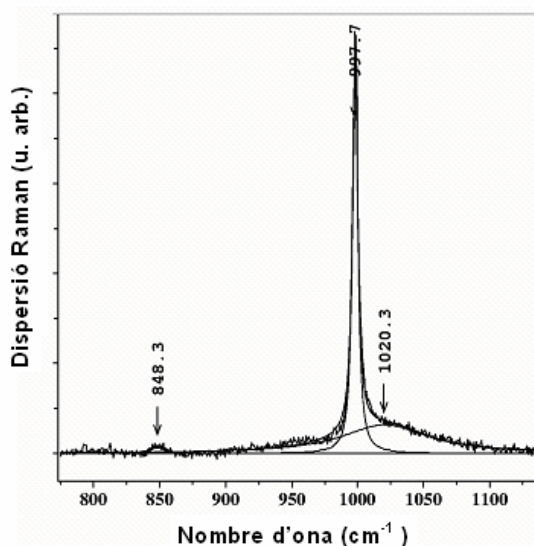


Figura 15: Espectre Raman de $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de 750 a 1150 cm^{-1} .

Assignacions per $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	Senyals Raman (cm^{-1})
$\nu(\text{V-O-V})$	$\sim 848\text{ w}$
$\nu_1(\text{V-SO}_4)$ o $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$	$\sim 997\text{ vs}$
$\nu(\text{V}=\text{O})$ estirament	$\sim 1020\text{ w}$

Taula 6: Senyals Raman (cm^{-1}) per a $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de 750 – 1150 cm^{-1}

Després d'aquest anàlisi qualitatiu de l'espectre Raman de $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, és possible fer l'assignació d'una estructura orientativa per aquest compost, tal i com es reproduïx en la figura 16. Cal remarcar que ni les distàncies ni els angles d'enllaç de l'estructura mostrada són significatives, ja que no s'ha utilitzat cap programa de simulació per tal d'obtenir-la. De fet, l'estructura dibuixada s'ha desenvolupat considerant els espectres obtinguts, la teoria dels 18 electrons i altres estructures de compostos similars descrites en treballs precedents.⁶

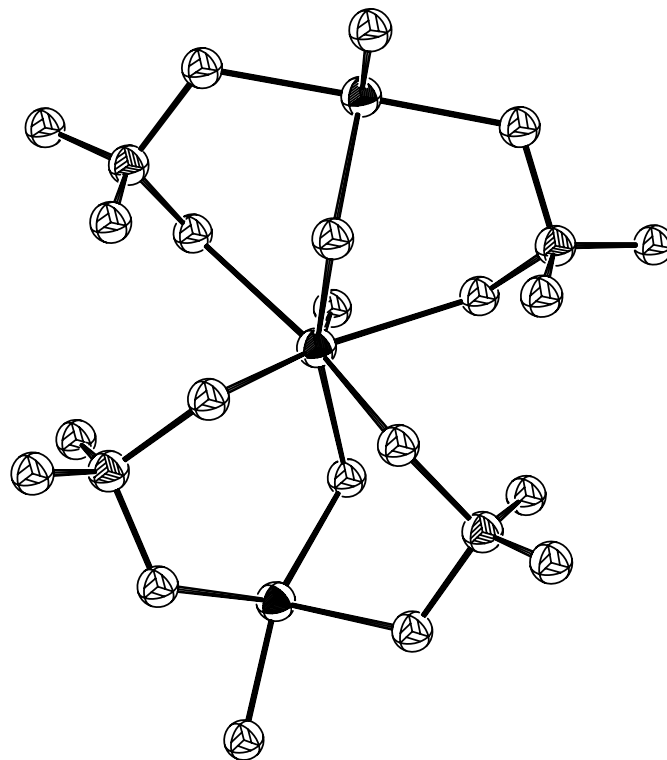


Figura 16: Estructura estimada per a $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ (seqüència) on els cercles amb dos barres representen els àtoms d'oxigen, amb quatre barres representen els àtoms de sofre i els plens representen els àtoms de vanadi.

3.1.7.2 - $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$

La figura 17 mostra l'espectre Raman de $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, que conté 4 grups de bandes diferents. A la primera regió, entre $300 - 400 \text{ cm}^{-1}$, les bandes poden ser atribuïdes a $\nu_2(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$, que són diferents modes de deformació angular de SO_4^{2-} . Aquestes bandes es troben a més baixes freqüències comparades amb altres compostos estudiats en aquest projecte. A la segona regió d'entre $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, les bandes observades són probablement degudes als modes $\nu_4(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$, els quals són també diferents modes de deformació angular de SO_4^{2-} . Aquestes bandes es troben també a més baixes freqüències comparades amb altres compostos estudiats en aquest projecte. Entre $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ hi ha dues bandes, una d'elles molt intensa (a 800 cm^{-1}), i que és possiblement deguda a $\nu(\text{O-S--O}_{\text{pont}})^{18}$, un mode de deformació

angular diferent de SO_4^{2-} degut a la combinació dels ions. L'última regió entre 900-1000 cm^{-1} és segurament deguda a $\nu_1(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$. Totes aquestes bandes es troben recollides en la taula 7. És important remarcar l'absència de modes de tensió de SO_4^{2-} com $\nu_3(\text{V-SO}_4)$ o $\nu_3(\text{V-SO}_4\text{-V})$ al voltant de 1150 cm^{-1} i l'absència d'una banda intensa a $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{V=O})$ de tensió) presents en els altres compostos sintetitzats en aquest treball. Aquest fet podria ser explicat per diversos motius. Per una banda, que l'estat d'oxidació dels àtoms de vanadi als cristalls formats sigui V^{IV} . Això explicaria perquè el compost absorbia la llum de $\lambda = 514 \text{ nm}$ utilitzada en els experiments Raman i descomposava com a conseqüència de la irradiació a aquestes condicions. Per una altra banda, donat que els espectres Raman s'obtenen per a àrees locals de la mostra, podria ser que l'espectre Raman obtingut fos d'una zona de la mostra constituïda majoritàriament per SO_4^{2-} . Això explicaria perquè a l'espectre d'IR sí s'observava la banda de $\nu(\text{V=O})$.

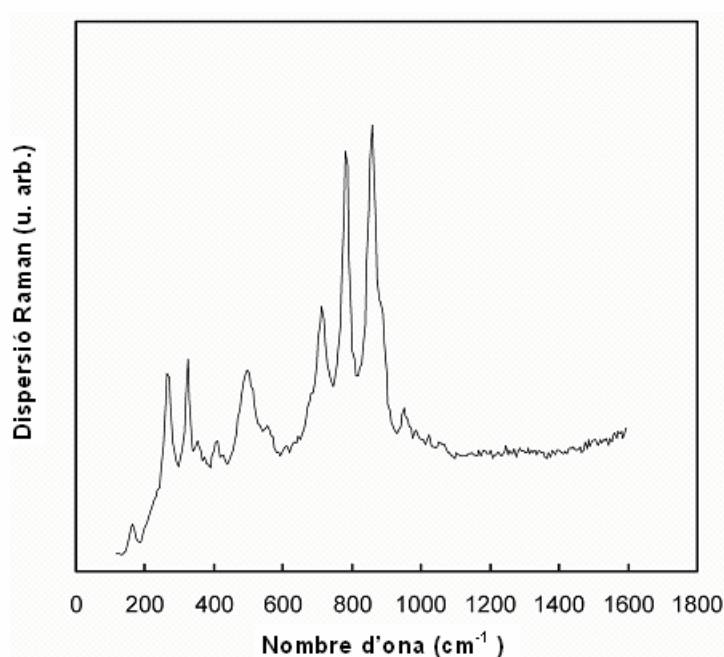


Figura 17: Espectre Raman de $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de 0 a 1600 cm^{-1} .

Assignacions per $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	Senyals Raman (cm^{-1})
$\nu_2(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 310 m
	~ 340 vw
	~ 400 vw
$\nu_4(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 500 m
	~ 575 vw
$\nu(\text{O-S-O}_{\text{pont}})$	~ 720 m
	~ 800 vs
$\nu_1(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 900 vs
	~ 975 w

Taula 7: Senyals Raman (cm^{-1}) per a $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de 0 – 1600 cm^{-1}

3.1.7.3 - $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$

La figura 18 mostra l'espectre Raman de $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, el qual presenta 6 grups de bandes diferents. Entre 350 - 450 cm^{-1} les bandes observades poden ser atribuïdes a $\nu_2(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$, que són diferents modes de deformació angular de SO_4^{2-} . A la segona regió entre 500 -600 cm^{-1} hi ha diverses bandes, que possiblement són degudes a $\nu(\text{V-O}_{\text{Equatorial}})$. La banda intensa a 675 cm^{-1} és atribuïda a $\nu_4(\text{V-SO}_4)$ o $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$. És important remarcar que aquesta banda és intensa en el cas del $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, mentre que s'observa com múltiples bandes dèbils en els altres compostos. A 800 cm^{-1} hi ha una banda d'intensitat intermitja i ampla, la qual s'associa a $\nu(\text{O-S-O}_{\text{pont}})^{18}$, un mode de deformació angular diferent de SO_4^{2-} degut a la combinació dels ions. Entre 900-1000 cm^{-1} les bandes observades poden ser atribuïdes a $\nu_1(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$. D'entre elles, hi ha dues bandes molt intenses a 975 i 1000 cm^{-1} que també són presents en el espectre de $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. L'última banda s'observa a 1040 cm^{-1} , i és molt dèbil, similar al que s'observa per a $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. Aquesta banda s'assigna al mode de tensió $\nu(\text{V=O})$. Totes aquestes bandes es troben dins del rang espectral esperat comparat amb la bibliografia,^{11,17,18} i es recullen a la taula 8.

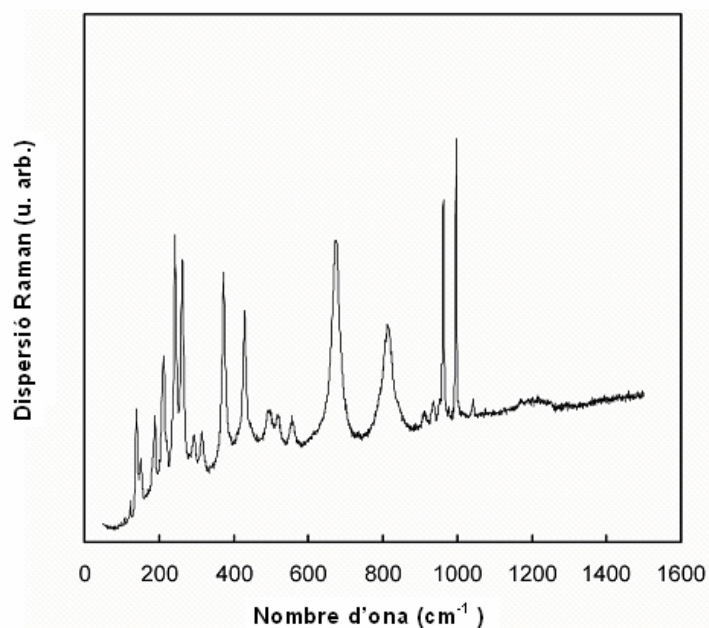


Figura 18: Espectre Raman de $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de 0 a 1600 cm^{-1} .

Assignacions per $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	Senyals Raman (cm^{-1})
$\nu_2(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 375 s
	~ 425 m
$\nu(\text{V-O}_{\text{Equatorial}})$	~ 490 w
	~ 510 w
	~ 560 w
$\nu_4(\text{V-SO}_4)$ o $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 675 s
$\nu(\text{O-S--O}_{\text{pont}})$	~ 800 m, br
$\nu_1(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 915 vw
	~ 950 vw
	~ 975 s
	~ 1000 vs
$\nu(\text{V=O})$ estirament	~ 1040 vw

Taula 8: Senyals Raman (cm^{-1}) per a $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de 0 – 1600 cm^{-1}

3.1.7.4 - $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$

La figura 19 mostra l'espectre Raman de $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, que presenta 5 grups de bandes diferents. Entre $350 - 700 \text{ cm}^{-1}$ les bandes observades poden dividir-se en dues regions. La primera, entre $350 - 450 \text{ cm}^{-1}$, és segurament deguda als modes $\nu_2(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$. És important recalcar l'existència d'una banda dèbil a 460 cm^{-1} . Aquesta banda podria ser atribuïda tant a $\nu_2(\text{V-SO}_4)$ o $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$ com a $\nu(\text{V-O}_{\text{Equatorial}})$. A la segona regió entre $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ s'observen els modes $\nu_4(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$. Les bandes observades entre $900\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ poden ser atribuïdes a $\nu_1(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$, que són dos possibles modes de tensió de SO_4^{2-} . A 1040 cm^{-1} hi ha una banda molt intensa, especialment si es compara amb la banda que s'observa en el $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, i és probablement el mode de tensió $\nu(\text{V=O})$. La regió entre $1175 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ segurament es pot atribuir a bandes de $\nu_3(\text{V-SO}_4)$ i/o $\nu_3(\text{V-SO}_4\text{-V})$. Altre vegada, les atribucions de les bandes, es troben dins dels nombres d'ona esperats al ser comparats amb la bibliografia,¹⁸ i són recollides a la taula 9.

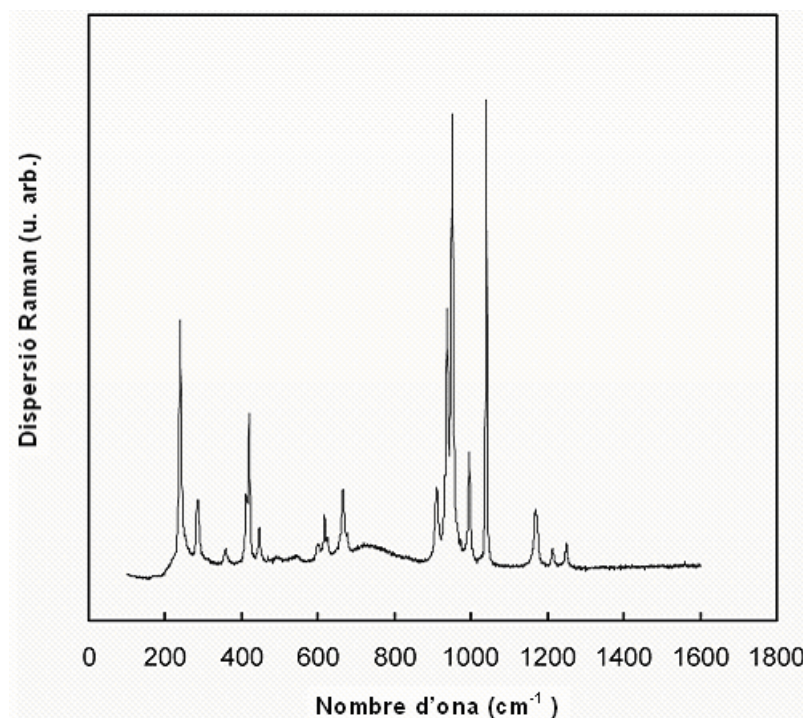


Figura 19: Espectre Raman de $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ en el rang de 0 a 1600 cm^{-1} .

Assignacions per Cs₃VO₂(SO₄)₂	Senyals Raman (cm⁻¹)
$\nu_2(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 360 vw
	~ 410 w
	~ 425 m
$\nu(\text{V-O}_{\text{Equatorial}})$ o $\nu_2(\text{V-SO}_4) / \nu_2(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 460 w
$\nu_4(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_4(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 605 vw
	~ 625 w
	~ 695 w
$\nu_1(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_1(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 900 w
	~ 935 s
	~ 950 vs
	~ 1000 m
$\nu(\text{V=O})$ estirament	~ 1040 vs
$\nu_3(\text{V-SO}_4)$ o/i $\nu_3(\text{V-SO}_4\text{-V})$	~ 1175 w
	~ 1200 vw
	~ 1250 vw

Taula 9: Senyals Raman (cm⁻¹) per a Cs₃VO₂(SO₄)₂ en el rang de 0 – 1600 cm⁻¹

3.1.8 - Comparació entre els espectres d'IR i Raman de Na₃VO₂(SO₄)₂, K₃VO₂(SO₄)₂, Rb₃VO₂(SO₄)₂ i Cs₃VO₂(SO₄)₂.

A la figura 20 es representen els espectres agrupats d'IR i Raman dels compostos Na₃VO₂(SO₄)₂, K₃VO₂(SO₄)₂, Rb₃VO₂(SO₄)₂ i Cs₃VO₂(SO₄)₂, que tot seguit es passen a comentar.

Els espectres d'IR de M₃VO₂(SO₄)₂ per a M= Na⁺, K⁺ i per a M= Rb⁺, Cs⁺ són molt similars. Les diferències més significatives estan relacionades amb un lleuger canvi en els nombres d'ona de les principals vibracions. En canvi, això no s'observa als espectres Raman, on hi ha menys similitud entre els espectres degut, molt probablement, al caràcter local de les mesures.

Basant-nos en els espectres d'IR, no cal esperar diferències significatives entre les estructures de Na⁺ i K⁺, i Rb⁺ i Cs⁺. És a dir, aquests resultats indiquen que s'esperen

trobar estructures similars pels composts $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ i $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, i també altres estructures similars pels compostos $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ i $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$.^{10,11} Tot i que s'observen certes alteracions en la coordinació del grup SO_4^{2-} per a $\text{M} = \text{Na}^+$ i K^+ , si es compara amb altres compostos descrits en la bibliografia,¹⁷ aquest fet es pot explicar degut a la interacció entre ions que pot reduir la simetria dels grups i eliminar la degeneració de les vibracions del grup sulfat i en conseqüència provocar l'aparició de noves bandes actives i un desplaçament en els nombres d'ona.

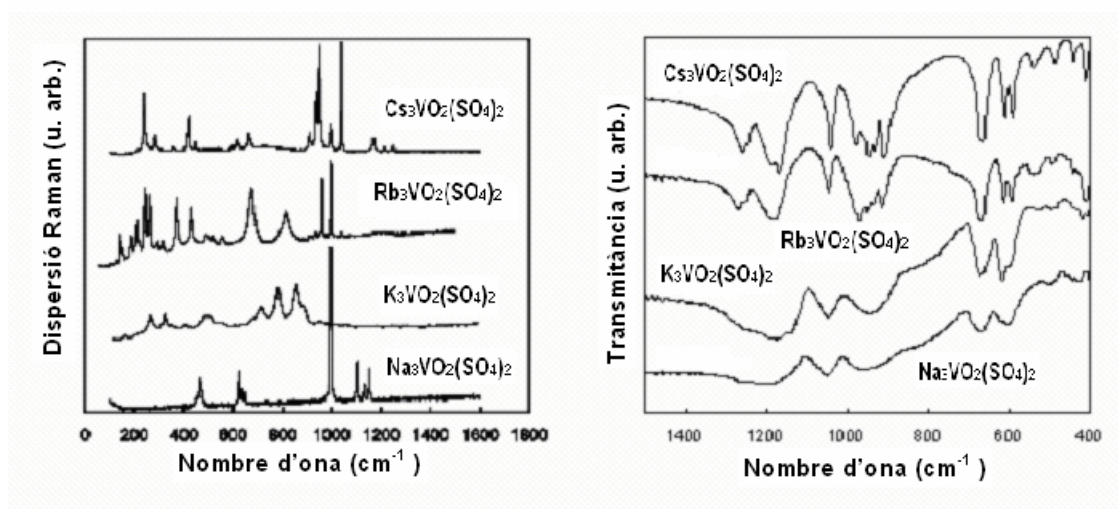


Figura 20: Espectres Raman i d'IR per a $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ i $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$.

3.2 - Síntesi i caracterització de l'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$

Una vegada caracteritzades les estructures de diversos Oxo-Vanadi-Sulfats, es va procedir a preparar i caracteritzar per voltamperometria cíclica una mescla d'aquests compostos susceptible de ser utilitzada com a electròlit en cel·les supressores d'emissions de SO_2 .

3.2.1 - Síntesi de l'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$

L'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ es va sintetitzar per reacció entre $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Cs_2SO_4 , Li_2SO_4 i V_2O_5 a elevada temperatura. En aquest

punt és important remarcar que la síntesi de la mescla fosa s'ha dut a terme utilitzant Li_2SO_4 en lloc de Rb_2SO_4 , malgrat que anteriorment s'havia sintetitzat $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ (veure secció 3.1.3). Això és degut purament a qüestions econòmiques, ja que el preu de Rb_2SO_4 és molt més elevat que el de Li_2SO_4 , la qual cosa faria menys viable una producció massiva de cel·les electroquímiques de supressió de SO_2 basades en aquest material.

El $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ altament higroscòpic ha estat preparat per descomposició tèrmica del seu corresponent peroxodisulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck, p.a.) en atmosfera seca de N_2 a 300°C , Na_2SO_4 (Merck, p.a., >99.5%), K_2SO_4 (Fluka, p. a.) i Cs_2SO_4 (Merc, p. a. > 99.5 %) van ser assecats sota condicions de buit a 300°C durant 4 hores i guardats a la caixa de guants fins al seu posterior ús i V_2O_5 va ser adquirit de Cerac (pur, 99.9%).

Per tal d'obtenir 15 g de mescla fosa es van utilitzar les següents quantitats de reactius: 8.748 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (41.6% molar), 2.403 g de Na_2SO_4 (20.479% molar), 1.860 g de K_2SO_4 (12.928% molar), 1.690 g Cs_2SO_4 (5.656% molar), 0.230 g de Li_2SO_4 (2.538% molar) i 2.509 g de V_2O_5 (16.704% molar). Seguidament, la mescla va ser introduïda en una càpsula de porcellana dins la cambra d'humitat controlada sota condicions de buit, amb un contingut d'aigua inferior a 5 ppm. Posteriorment, la càpsula de porcellana que contenia la mescla va ser dipositada dins la mufla.¹⁹

Aquesta mescla va ser sotmesa a les següents condicions de reacció: temperatura: 400°C , temps: 8 hores. Malauradament, després de 8 hores la mescla encara no era fosa i es va decidir augmentar la temperatura i el temps de reacció. Així, es va sotmetre la mescla a 600°C durant 10 hores. Posteriorment, la temperatura es va anar disminuint durant vuit hores fins a la temperatura de sòlids (al voltant de 450°C) i finalment es va portar la mescla a temperatura ambient.

3.2.2 - Caracterització electroquímica de l'electròlit

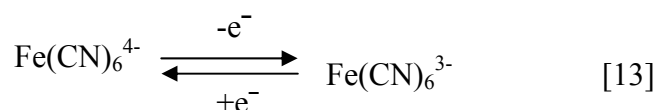


L'estudi del comportament electroquímic de la mescla fosa $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ s'ha dut a terme mitjançant voltamperometria cíclica. Mitjançant aquest estudi es pretén caracteritzar la capacitat de l'electròlit preparat per a oscil·lar de forma reversible entre els estats d'oxidació V^{V} i V^{IV} , pas clau per tal de garantir un bon funcionament com a membrana supressora d'emissions de SO_2 . Prèviament a la caracterització de l'electròlit, es van dur a terme una sèrie de

mesures voltamperomètriques per a caracteritzar l'elèctrode de treball. En concret, es pretén determinar la seva àrea, per tal de fer possible expressar les mesures de corrent realitzades en forma de densitat de corrent (j).

3.2.2.1 - Determinació de l'àrea de l'elèctrode de treball

Per tal de determinar l'àrea de l'elèctrode de treball es va emprar el parell redox $\text{Fe(CN)}_6^{4-} / \text{Fe(CN)}_6^{3-}$, que experimenta els següents processos de reducció i oxidació:



A la figura 21 es mostren una sèrie de voltamperogrames cíclics del parell redox $\text{Fe(CN)}_6^{4-} / \text{Fe(CN)}_6^{3-}$. Els voltamperogrames van ser enregistrats a diferents velocitats d'escombrat de potencial, mentre que el rang de potencial escombrat es va mantenir igual per a cadascun dels voltamperogrames.

Cada voltamperograma es va iniciar sobre una dissolució de Fe(CN)_6^{4-} a un potencial negatiu de -300 mV (punt a, a la figura 21) i es va escombrar el potencial cap a valors més alts, fins arribar a 500 mV. Durant aquest procés s'observa un augment de la intensitat detectada a partir de 50 mV (punt b), moment en què comença a oxidar-se l'espècie Fe(CN)_6^{4-} per donar Fe(CN)_6^{3-} . Una vegada que Fe(CN)_6^{4-} es comença a oxidar, s'aprecia com el corrent augmenta ràpidament (depenent de la velocitat de transferència electrònica, en aquest cas solament d'un electró) fins a assolir un pic de corrent anòdic ($I_{p,a}$) al potencial $E_{p,a}$ (punt c). Aquest pic s'assoleix quan la concentració de Fe(CN)_6^{4-} a la superfície de l'elèctrode s'apropa a zero i és el resultat de la competència entre dos factors: l'augment de la velocitat d'oxidació del Fe(CN)_6^{4-} a mesura que augmenta el potencial i la disminució de la quantitat de Fe(CN)_6^{4-} vora de l'elèctrode a mesura que es va consumint. El valor d' $I_{p,a}$ depèn d'un cert nombre de variables, com per exemple l'àrea de l'elèctrode de treball (A), el nombre d'electrons implicats en la reacció (n), la concentració de l'espècie reactiva en solució (C^*), el coeficient de difusió de l'espècie reactiva (D_0) i la velocitat d'escombrat (v).

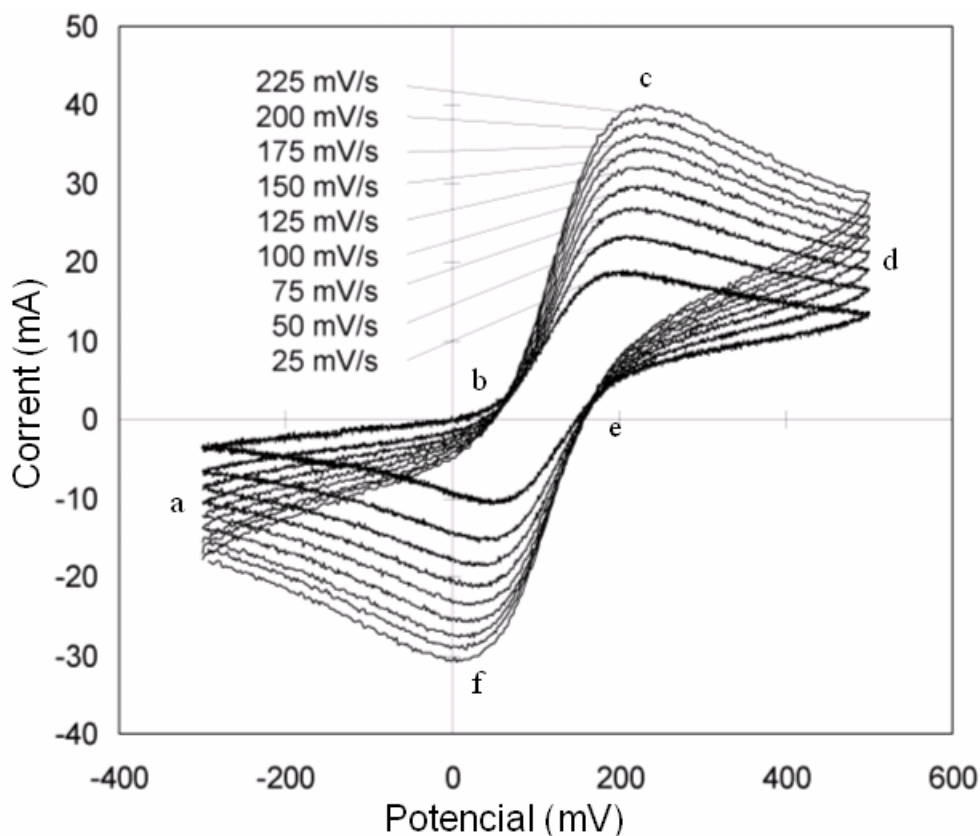


Figura 21: Voltamperogrames cíclics del parell redox reversible $\text{Fe(CN)}_6^{4-} / \text{Fe(CN)}_6^{3-}$ mesurats a diferents velocitats d'escombrat del potencial.

Un cop assolit el màxim de corrent anòdic, el corrent disminueix a causa de la disminució de l'espècie electroactiva prop de la superfície de l'elèctrode. Com s'observa a la figura 21, a mesura que augmenta la velocitat d'escombrat, s'observen pics de corrent més grans, degut a que hi ha menys temps per a l'esgotament de l'espècie electroactiva abans d'arribar a la màxima velocitat de reacció sobre la superfície de l'elèctrode. Un cop assolit un potencial de 500 mV (punt d), es va revertir l'escombrat cap a valors menors de potencial. A la figura 21, s'observa que quan el potencial esdevé prou baix com per reduir el Fe(CN)_6^{3-} altra vegada a Fe(CN)_6^{4-} (punt e), s'observa l'aparició d'un pic de corrent catòdic $I_{p,c}$, que presenta el seu màxim al potencial $E_{p,c}$ (punt f). Una vegada el potencial retorna al punt en el qual el voltamperograma va començar, es completa el cicle (punt a).

Les intensitats dels pics de corrent mesurats als voltamperogrames varien amb la velocitat d'escombrat, segons la següent equació:²⁰

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) A C^* (D_0 n^3 v)^{1/2} \quad [14]$$

on I_p té unitats d'A, l'àrea de l'elèctrode s'expressa en cm^2 , la concentració en mols/cm^3 , el coeficient de difusió en cm^2s^{-1} i la velocitat d'escombrat en Vs^{-1} .

La taula 10 presenta les dades d' $I_{p,a}$ vs. l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat de potencial pel pic anòdic enregistrat als diferents voltamperogrames mostrats a la figura 21. A més, també s'indica el valor del potencial de pic en cada cas.

$\nu / (\text{mVs}^{-1})$	$\sqrt{\nu} / (\text{Vs}^{-1})^{-1/2}$	$I_{p,a} / (\mu\text{A})$	$E_{p,a} / \text{mV}$
225	0,474342	3,77E-05	215
200	0,447214	3,57E-05	212
175	0,41833	3,32E-05	218
150	0,387298	3,15E-05	222
125	0,353553	2,98E-05	216
100	0,316228	2,76E-05	220
75	0,273861	2,48E-05	219
50	0,223607	2,11E-05	212
25	0,158114	1,80E-05	200

Taula 10: Valors d'intensitat de corrent i potencial determinats pel pic anòdic dels voltamperogrames enregistrats.

La representació gràfica d' $I_{p,a}$ en funció de l'arrel quadrada de ν es dona a la figura 22:

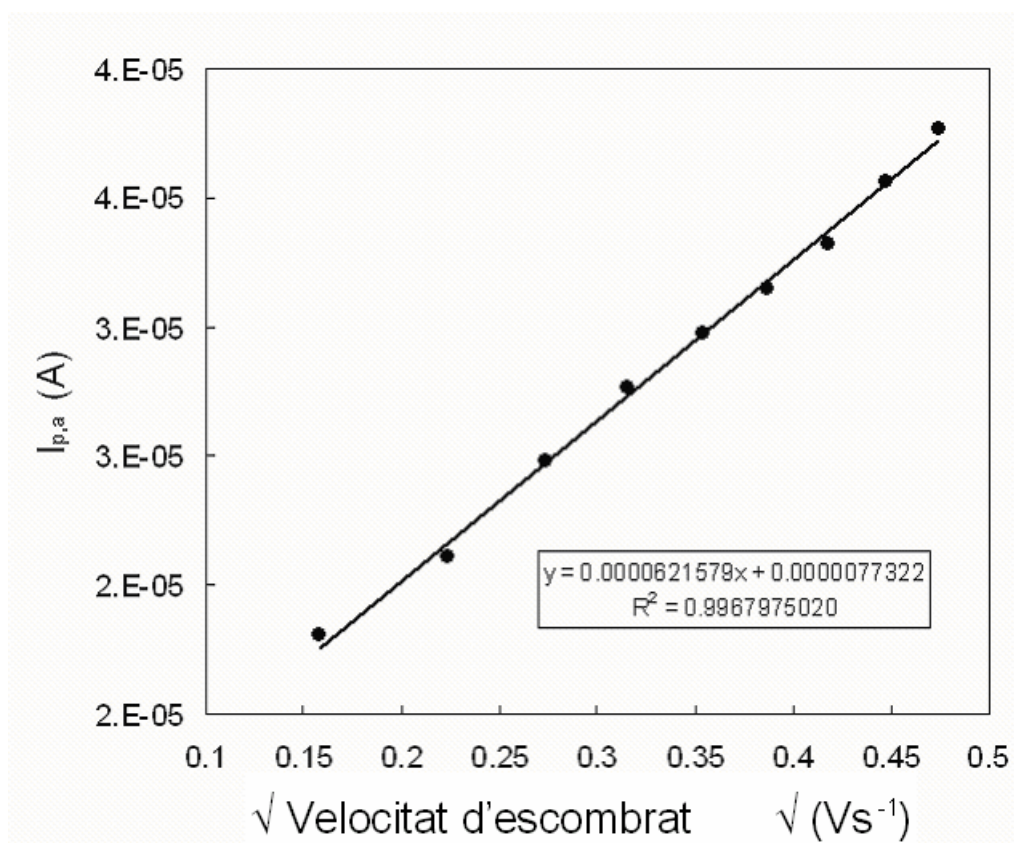


Figura 22: Gràfic $I_{p,a}$ vs. $v^{1/2}$ per a la determinació de l'àrea de l'elèctrode.

Utilitzant el pendent del gràfic $I_{p,a}$ vs $v^{1/2}$ i l'equació donada anteriorment, el pendent (G) pot ser expressat de la següent forma:

$$G = (2.69 \times 10^5) A C_o^* (D_o n^3)^{1/2} \quad [15]$$

On:

$$n = 1$$

$$C_o^* = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mols cm}^{-3}$$

$$D_o = 8.35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{ per } \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$$

Així doncs, l'àrea de l'elèctrode emprat es pot determinar directament del pendent experimental mesurat, obtenint-se un valor d' $A = 0.00799 \text{ cm}^2$.

El radi de l'elèctrode es pot calcular mitjançant un simple càlcul, ja que aquest elèctrode té forma esfèrica. Per tant, si l'àrea calculada a través de voltamperometria cíclica és de 0.00799 cm^2 , llavors el radi geomètric de la gota d'or de l'elèctrode està representat per:

$$A = 4\pi r^2 \rightarrow r = (A/4\pi)^{1/2} = 0.0252 \text{ cm.}$$

3.2.2.2 - Caracterització de l'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{7/3}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ per voltamperometria cíclica.

Posteriorment a la síntesi de l'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{7/3}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ i a la determinació de l'àrea de l'elèctrode de treball, es va procedir a caracteritzar la mescla fosa a través de voltamperometria cíclica a elevada temperatura. Aquesta caracterització no es va dur a terme a l'aire, sinó amb una mescla gasosa controlada (SO_2 (0.3%), O_2 (5%) i N_2 (94.7%)) per tal de reproduir les condicions en les quals treballa la membrana de la cel·la supressora de SO_2 . Als voltameperogrames que es mostren a continuació, es representa la densitat de corrent en funció del potencial, ja que prèviament s'ha determinat l'àrea de l'elèctrode emprat. D'aquesta manera es pot caracteritzar el comportament electroquímic dels compostos de vanadi que formen l'electròlit i que són susceptibles de patir processos redox.

La figura 23 mostra una sèrie d'escombrats estabilitzats de la mescla fosa $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{Li}_2\text{SO}_4$ sota una atmosfera gasosa controlada a 450°C a una velocitat d'escombrat de 50 mV/s . Es va partir d'un potencial inicial de 200 mV i es va escombrar negativament el potencial fins a diversos valors finals. Del primer escombrat (des de 200 fins a -200 mV) en van resultar dos pics, I_1 (catòdic) i I_2 (anòdic). L'escombrat es va iniciar per sobre del potencial de reducció de $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ (punt a) i es va anar escombrant cap a potencials més baixos. Durant aquest procés no es detectà cap corrent fins que el potencial va ser prou baix com per reduir el $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ a $\text{VO}(\text{SO}_4)_3^{4-}$. Una vegada que $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ es començà a reduir (punt b), el corrent augmenta ràpidament (depenent de la velocitat de transferència electrònica, en aquest cas un electró) i s'assolí el primer pic de corrent catòdic $I_{p,c,1}$ al potencial $E_{p,c,1}$ (punt c), quan la concentració de $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ prop de la superfície de l'elèctrode s'apropà a zero. Aquest pic és el resultat de la competència entre dos factors: l'augment

de la velocitat de reducció del $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ a mesura que augmenta el potencial i la disminució de la quantitat de $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ vora de l'elèctrode. Un cop que el corrent catòdic arribà al seu valor màxim, el corrent va disminuir a causa de la disminució de l'espècie electroactiva prop de la superfície de l'elèctrode.

En escombrar el potencial en direcció inversa, s'observà, primer, una disminució del corrent catòdic (punt d) i, segon, un augment del corrent anòdic (punt e) quan es van assolir potencials que permetien oxidar $\text{VO}(\text{SO}_4)_3^{4-}$ per a recuperar $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$. El pic de corrent anòdic $I_{p,a,1}$ corresponent a aquest procés s'observa al potencial $E_{p,a,1}$ (punt f). Una vegada que el potencial retornà al punt en el qual s'havia començat el voltamperograma, el cicle es va completar (punt a).

El segon escombrat (des de 200 fins a -400 mV) es va iniciar per sobre del potencial de reducció de $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ (punt a) i es va anar escombrant cap a potencials més baixos per reduir el $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ a $\text{VO}(\text{SO}_4)_3^{4-}$ (pic catòdic I_1). A potencials inferiors a -200 mV, $\text{VO}(\text{SO}_4)_3^{4-}$ va continuar reduint-se a $\text{V}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ (punt g), i donant lloc a un segon pic de corrent catòdic $I_{p,c,2}$ al potencial $E_{p,c,2}$ (II_1 , punt h), que es va assolir quan la concentració de $\text{VO}(\text{SO}_4)_3^{4-}$ prop de la superfície de l'elèctrode s'apropa a zero. Per a la direcció inversa d'escombrat de potencial, s'observà una disminució del corrent anòdic i un progressiu augment del catòdic (punt i). Quan el potencial va esdevenir prou alt per oxidar el $\text{V}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ altre cop a $\text{VO}(\text{SO}_4)_3^{4-}$ (punt j), s'observà un pic de corrent anòdic $I_{p,a,2}$ al potencial $E_{p,a,2}$ (punt k, II_2). Aquest pic, però apareix en forma d'una petita espatlla al voltamperograma, ja que està solapat amb el pic anòdic I_2 que s'obtingué a valors majors del potencial en oxidar $\text{VO}(\text{SO}_4)_3^{4-}$ a $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ (punts l i m). Una vegada que el potencial va continuar augmentant fins a retornar al punt en el qual s'havia començat el segon voltamperograma, el cicle es va completar (punt a).

Per a les altres tres sèries d'escombrats estabilitzats de la mescla fosa es va seguir disminuint el potencial fins a -600mV, -800mV, -1000mV. En cap cas es va observar l'aparició de nous pics anòdics o catòdics diferents als ja comentats.

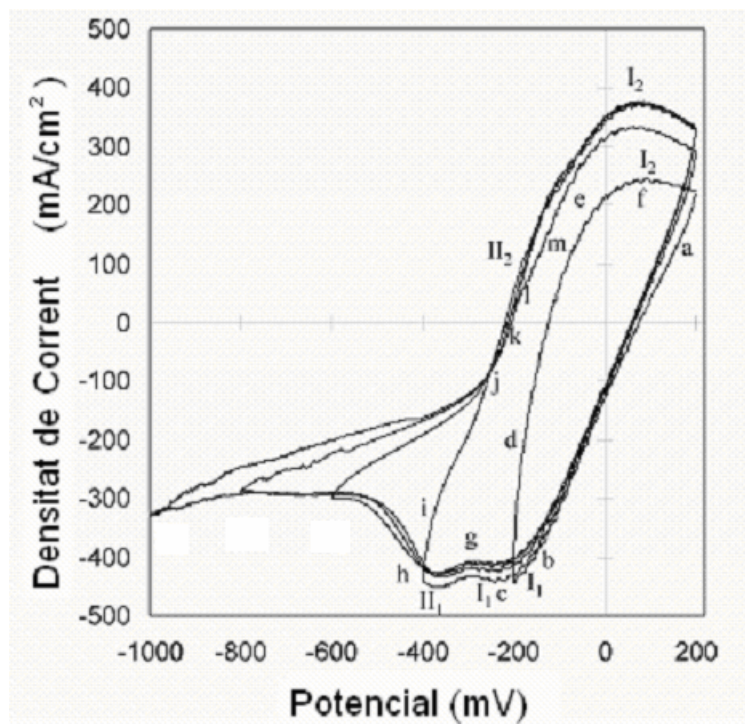


Figura 23: Voltamperogrames cíclics a diferents punts finals de potencial negatiu enregistrats a 50 mV/s de la mescla fosa a 450°C de $K_2S_2O_7$ / V_2O_5 / Na_2SO_4 / K_2SO_4 / Cs_2SO_4 / Li_2SO_4 sota una atmosfera de SO_2 (0.29%), O_2 (4.88%), H_2O (2.30%) i N_2 (92.57%) en elèctrodes d'or.

La figura 24 mostra una sèrie d'escombrats estabilitzats de la mescla fosa realitzats a una major velocitat d'escombrat (300 mV/s). Al primer escombrat (des de 200 fins a -400 mV) en van observar els pics I_1 i I_2 deguts a la reducció i l'oxidació del parell redox $VO_2(SO_4)_2^{3-} / VO(SO_4)_3^{4-}$ i els pics II_1 i II_2 deguts a la reducció i l'oxidació del parell redox $VO(SO_4)_3^{4-} / V(SO_4)_3^{3-}$, tal i com ja s'ha comentat anteriorment. Als segon i tercer voltamperogrames, escombrats de 200 a -600 mV i -800 mV es van obtenir aquests mateixos pics pels dos parells redox anteriorment esmentats. En canvi, en escombrar fins -1000 mV o -1200 mV (quart i cinquè escombrats) es va observar un nou pic catòdic (III_a).^{21,22} Aquest pic prové, considerant les espècies de la mescla i el potencial, de la formació de gas (pics irreversibles distintius deguts al soroll a causa de fer oscil·lar la superfície de l'elèctrode).²⁰ La reacció més probable per la formació de gas seria la reducció de $S_2O_7^{2-}$ a SO_4^{2-} i $SO_{2(g)}$.²³

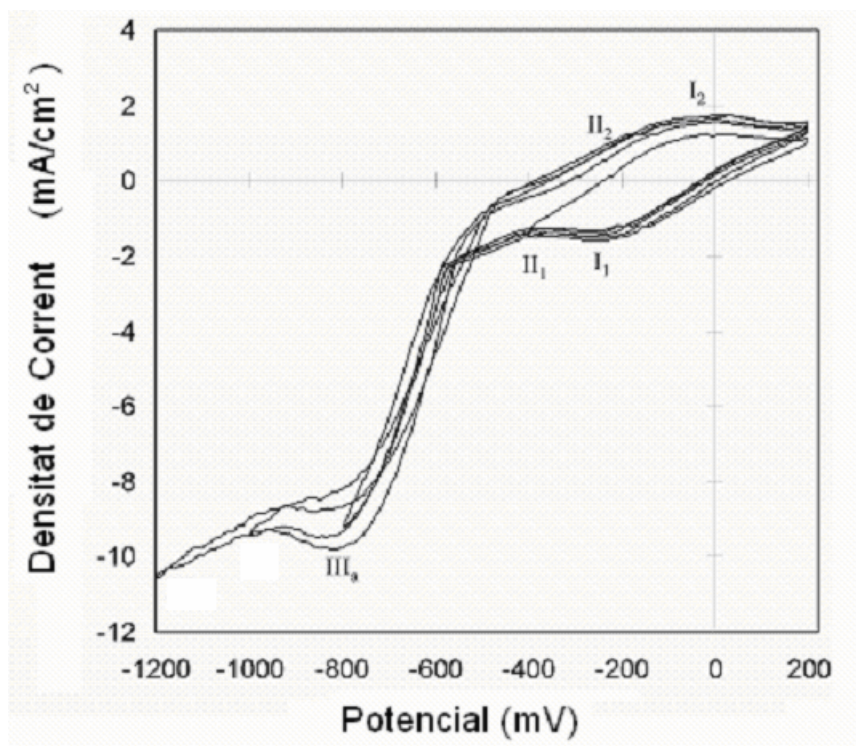


Figura 24: Voltamperogrames cíclics a diferents punts finals de potencial negatiu enregistrats a 300 mV/s de la mescla fosa a 450°C de $K_2S_2O_7/V_2O_5/Na_2SO_4/K_2SO_4/Cs_2SO_4/Li_2SO_4$ sota una atmosfera de SO_2 (0.29%), O_2 (4.88%), H_2O (2.30%) i N_2 (92.57%) en elèctrodes d'or.

La figura 25 mostra un escombrat estabilitzat de la mescla fosa a una velocitat de 500 mV/s. De l'escombrat (des de 200 fins a -1200 mV) en van resultar els pics I_1 i I_2 deguts a la reducció i l'oxidació del parell redox $VO_2(SO_4)_2^{3-} / VO(SO_4)_3^{4-}$ i els pics II_1 i II_2 deguts a la reducció i l'oxidació del parell redox $VO(SO_4)_3^{4-} / V(SO_4)_3^{3-}$, tal i com ja s'ha vist per velocitats d'escombrat de potencials menors. A ~ -1000 mV es va observar un pic de retroextracció (III_a), que s'atribueix a la formació de gas SO_2 , com a conseqüència de la reducció de $S_2O_7^{2-}$ a SO_4^{2-} .²³

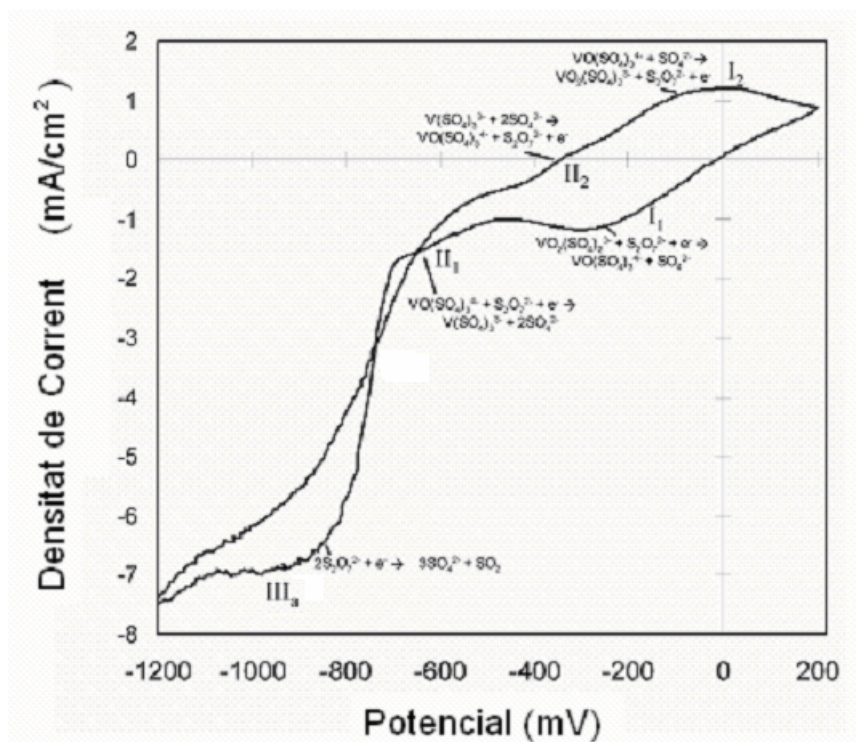


Figura 25: Voltamperograma cíclic d'un sol escombrat enregistrat a 500 mV/s de la mescla fosa a 450°C de K₂S₂O₇/ V₂O₅/ Na₂SO₄/ K₂SO₄/ Cs₂SO₄/ Li₂SO₄ sota una atmosfera de SO₂ (0.29%), O₂ (4.88%), H₂O (2.30%) i N₂ (92.57%) en elèctrodes d'or.

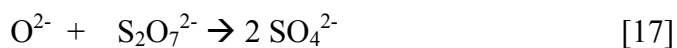
A partir dels voltamperogrames mesurats es pot proposar el següent mecanisme pel comportament electroquímic de l'electròlit [(Li_{0.04}Na_{0.26}K_{0.64}Cs_{0.07})₂S_{2/3}O_{11/2}]₅V₂O₅ :

1. - Entre ~0 - 250 mV es produeix la reducció de V^V a V^{IV}:



El VO₂(SO₄)₂³⁻ és el compost de vanadi majoritari a la mescla fosa inicial preparada, el qual capta un electró per formar O²⁻ i VO(SO₄)₂²⁻. Per tant, és la reacció més probable des d'un punt de vista estadístic (una espècie dominant s'apropa a l'elèctrode i reacciona amb un electró).

L'òxid format reaccionarà immediatament amb SO₃ o S₂O₇²⁻ (el qual es troba en major quantitat a la mescla) i formarà ions sulfat:



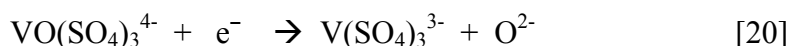
Per una altra banda, la química de coordinació de la mescla fosa rica en sulfat suggereix que un ió sulfat adicional s'enllaça com a lligand al complex de V^{IV} format per reducció: ^{20,22}



Tenint en compte aquests tres processos es pot escriure el següent esquema global per a la primera etapa de reducció observada als voltamperogrames:



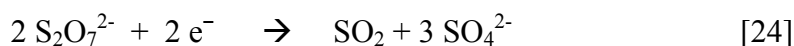
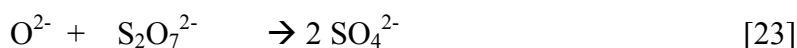
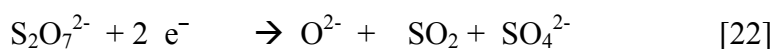
2. - El segon procés de reducció mesurat als voltamperogrames s'atribueix al pas de V^{IV} a V^{III} , ja que la separació entre el pic catòdic i l'anòdic és prou gran com per suggerir una reacció d'un e^- a aquesta temperatura.



De nou, s'espera que els ions òxid formats reaccionin amb $S_2O_7^{2-}$ per donar dos grups sulfat, de manera que el procés global que té lloc és:



3. - A aproximadament -1000 mV s'observen pics de retroextracció, els quals s'atribueixen a la formació de gas. Considerant les espècies de la mescla i el potencial aplicat, la reacció que es creu més probable per tal d'induir la formació de gas seria la reducció de $S_2O_7^{2-}$ a SO_4^{2-} , en la qual s'allibera SO_2 . L' O^{2-} generat en aquesta reacció, reaccionarà amb més $S_2O_7^{2-}$ per a produir SO_4^{2-} adicional:



Per tal de corroborar l'assignació realitzada entre els pics mesurats dels voltamperogrames i els processos que tenen lloc, és convenient analitzar la relació entre els potencials de pic i semiona ($E_{p\ 1/2}$).

Per a qualsevol dels pics de corrent observats, assumint que els processos implicats són reversibles i aplicant la teoria de la difusió límit, es pot calcular el nº d'e⁻ involucrats en la reacció redox amb l'equació:²²

$$n = \frac{2,2 \cdot RT}{(E_p - E_{p\ 1/2}) F} \quad [25]$$

on R és la constant universal dels gasos expressada en unitats de J/mol·K, T és la temperatura en graus kelvin, E_p és el potencial de pic en Volts, $E_{p\ 1/2}$ és el potencial de semiona en Volts i F és la constant de Faraday expressada en Coulombs.

Aplicant aquesta equació pel parell redox $VO_2(SO_4)_2^{3-} / VO(SO_4)_3^{4-}$ (pics I₁ i I₂), es troba que $n = -0.896$ equiv/mol. En el cas del parell redox $VO(SO_4)_3^{4-} / V(SO_4)_3^{3-}$ (pics II₁ i II₂), el valor obtingut és de $n = -0.896$ equiv/mol. Per tant, en tots dos casos el resultat obtingut coincideix amb el previst segons el mecanisme proposat ($n=1$). Molt probablement, la diferència observada entre el valor esperat i els determinats (~10%) és deguda a una incompleta compensació de la caiguda òhmica.

Altra informació addicional sobre les propietats dels processos redox experimentats per l'electròlit fos estudiat, pot obtenir-se per anàlisi de l'efecte de la velocitat d'escombrat de potencial sobre els pics I₁, I₂, II₁ i II₂. Per aquest motiu s'ha realitzat una sèrie d'escombrats a diferents velocitats, els quals es recullen a la figura 26. A tots ells, s'observen els pics I₁ i I₂ deguts a la reducció i l'oxidació del parell redox $VO_2(SO_4)_2^{3-} / VO(SO_4)_3^{4-}$, i els pics II₁ i II₂ deguts a la reducció i l'oxidació del parell redox $VO(SO_4)_3^{4-} / V(SO_4)_3^{3-}$.

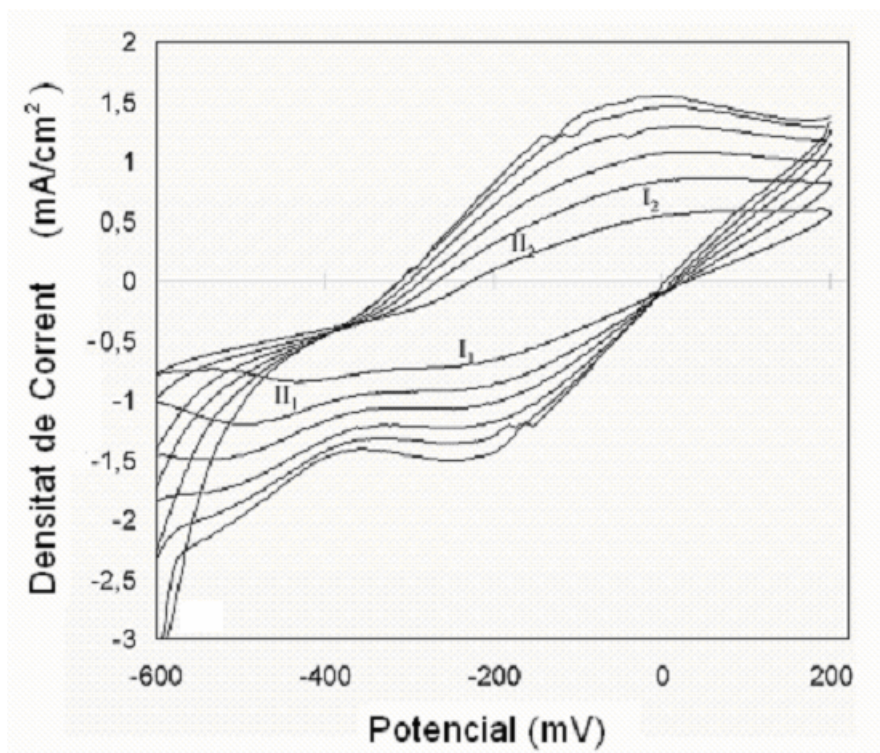


Figura 26: Voltamperogrames cíclics entre -600 i 200 mV enregistrats a 50, 100, 150, 200, 250 i 300 mV/s de la mescla fosa a 450°C de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ / V_2O_5 / Na_2SO_4 / K_2SO_4 / Cs_2SO_4 / Li_2SO_4 sota una atmosfera de SO_2 (0.29%), O_2 (4.88%), H_2O (2.30%) i N_2 (92.57%) en electrodos d'or.

En primer terme, es va analitzar la dependència del potencial de pic amb la velocitat d'escombrat, tal i com es mostra a la figura 27.

Clarament, els pics de potencial depenen linealment de l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat de potencial.²⁴ A més a més, el comportament observat és l'esperat per a mecanismes de reacció química lents: el pic del potencial d'oxidació es mou cap a valors més negatius a mesura que creix la velocitat d'escombrat de potencial.²⁵

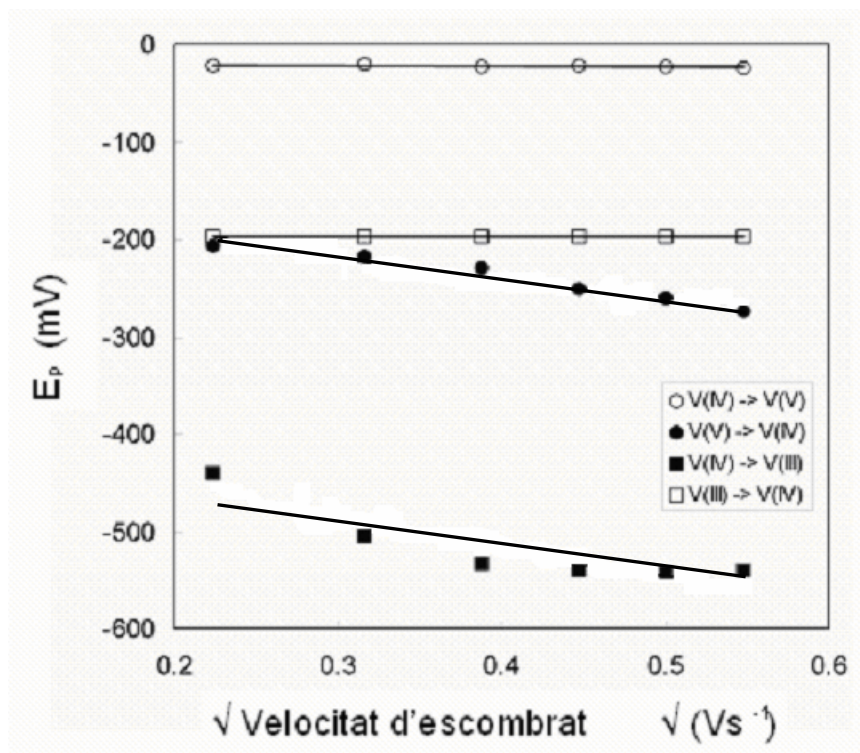


Figura 27: Dependència del potencial dels pics catòdics $V^V \rightarrow V^{IV}$, $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ i anòdics $V^{III} \rightarrow V^{IV}$, $V^{IV} \rightarrow V^V$ amb l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat. Les línies contínues indiquen la millor regressió lineal obtinguda.

Per una altra banda, la figura 28 mostra que per a les reaccions $V^V \rightarrow V^{IV}$, $V^{IV} \rightarrow V^V$, $V^{IV} \rightarrow V^{III}$, $V^{III} \rightarrow V^{IV}$, la intensitat dels pics de corrent també depèn linealment de l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat de potencial. Aquest comportament indica que els pics observats es deuen a un parell redox reversible, la reacció del qual està limitada per la velocitat de difusió.²⁴ Així s'observa que pels processos de reducció ($V^V \rightarrow V^{IV}$, $V^{IV} \rightarrow V^{III}$) el pic de corrent disminueix a mesura que l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat de potencial augmenta; i per a oxidacions ($V^{IV} \rightarrow V^V$, $V^{III} \rightarrow V^{IV}$) el pic de corrent augmenta a mesura que l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat de potencial disminueix.²⁴

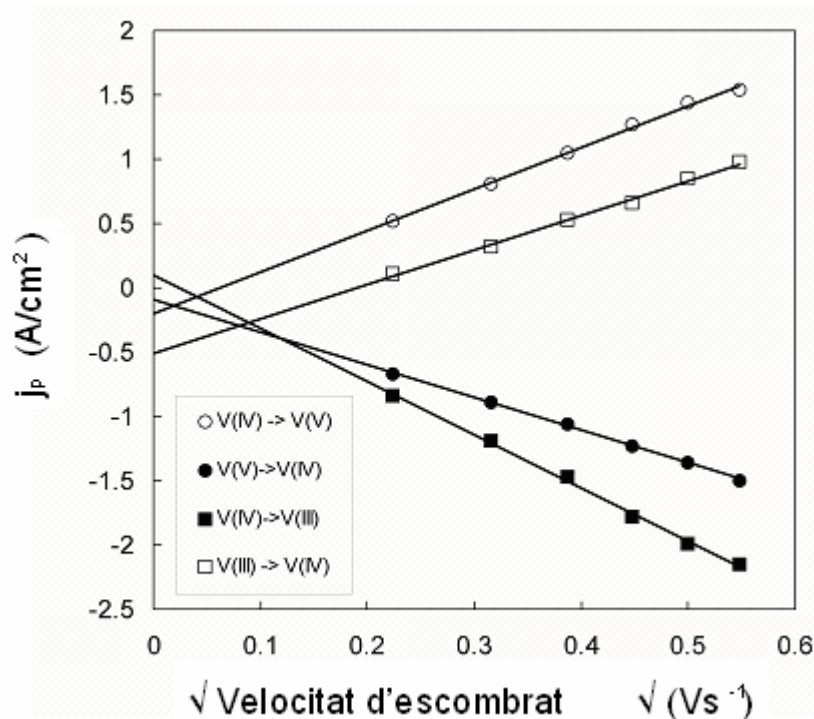


Figura 28: Dependència del corrent dels pics catòdics $V^V \rightarrow V^{IV}$, $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ i anòdics $V^{III} \rightarrow V^{IV}$, $V^{IV} \rightarrow V^V$ amb l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat. Les línies contínues indiquen la millor regressió lineal obtinguda.

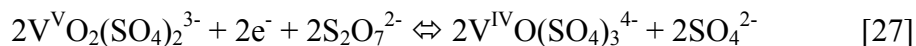
3.2.2.3 - Implicacions del comportament electroquímic de l'electròlit $[(Li_{0.04}Na_{0.26}K_{0.64}Cs_{0.07})_2S_{2/3}O_{11/2}]_5V_2O_5$ en les propietats supressores de SO_2 .

Una vegada sintetitzada i caracteritzada la mescla fosa $[(Li_{0.04}Na_{0.26}K_{0.64}Cs_{0.07})_2S_{2/3}O_{11/2}]_5V_2O_5$, es va procedir a l'anàlisi dels resultats electroquímics obtinguts per tal de determinar la possible aplicació d'aquest material com a electròlit en cel·les supressores d'emissions de SO_2 . Per tal d'investigar aquesta situació, però, cal considerar primer de forma detallada els processos que tenen lloc en una cel·la electroquímica d'aquest tipus.⁶

Tal i com es pot veure en la figura 29, una cel·la electroquímica supressora de SO_2 s'alimenta amb un flux constant de gas de combustió ric en SO_2 , el qual entra a la cel·la a través del càtode i es posa en contacte amb una membrana que conté les sals d'Oxo-Vanadi-Sulfats foses. Per acció catalítica d'aquestes sals, el SO_2 reacciona amb oxigen per donar SO_3 , de manera que s'aconsegueix que el flux de gas que emani del càtode estigui lliure de diòxid de sofre:



Paral·lelament, amb el corrent aplicat al càtode, es dona la reducció de sals de V^{V} presents en l'electròlit fos generant-se sals de V^{IV} :

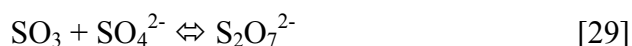


Aquestes sals de V^{IV} juguen un paper molt important en el funcionament de la cel·la, ja que són capaces d'atrapar el SO_3 generat per oxidació del combustible al càtode:

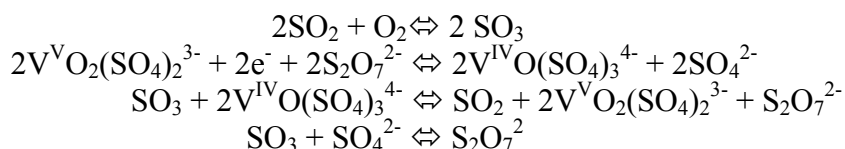


D'aquesta manera el SO_3 és adsorbit a la membrana electrolítica, a través de la qual pot difondre fins a assolir l'ànode, a on serà finalment alliberat amb el flux del gas de purga. A més a més, la reacció entre SO_3 i el compost format de V^{IV} regenera el catalitzador de V^{V} .

Al mateix temps, el SO_4^{2-} generat electroquímicament al càtode mitjançant la reacció 27 també contribueix en la fixació del SO_3 obtingut a la membrana electrolítica mitjançant la següent reacció:



Per tant, sumant les reaccions químiques 26-29 que tenen lloc al càtode de la cel·la, s'acaba obtenint que el procés global que té lloc en aquest elèctrode és la formació de sulfats a partir de SO_2 i O_2 :



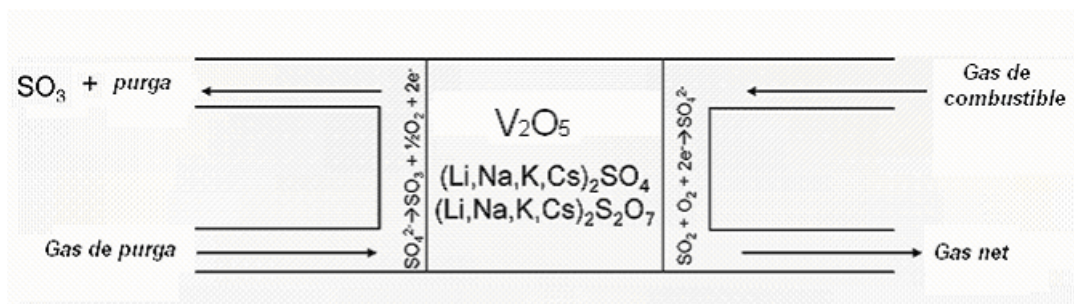
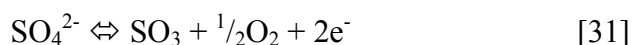


Figura 29: Esquema d'una cel·la de supressió de SO₂

Finalment, el producte del procés catòdic (SO_4^{2-}) resultant de l'adsorció de SO_3 a la membrana electrolítica difon fins a l'ànode, on té lloc, com a reacció més important, la formació de SO_3 . Aquest producte gasós és arrossegat pel flux del gas de purga per tal de ser utilitzat en aplicacions posteriors (per exemple, en la síntesi d'àcid sulfúric).



Del mecanisme presentat per a la cel·la supressora de SO_2 es deriva que un dels passos claus en el seu funcionament és l'eficient adsorció a la membrana electrolítica del SO_3 generat al càtode. Com s'ha mostrat a les equacions 27-29, els Oxo-Vanadi-Sulfats investigats en aquest projecte han de desenvolupar un paper fonamental en aquest procés. Ara bé, per a que aquests compostos presentin un bon comportament com a electrolits de la cel·la de supressió SO_2 cal que verifiquin un conjunt de propietats:

1. La reducció de les sals de V^{V} a V^{IV} ha de poder ser induïda electroquímicament (reacció 27), per tal de que pugui tenir lloc la reacció 28 d'adsorció de SO_3 .
2. El procés redox $\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{V}^{\text{IV}}$ ha de ser reversible, per tal de que es regeneri la sal de V^{V} que catalitza l'oxidació de SO_2 al càtode (reacció 29).
3. L'eficiència dels processos 28 i 29 a través dels quals s'incorpora a la membrana electrolítica el SO_3 produït al càtode ha de ser prou gran com per a que el mecanisme descrit no es vegi amenaçat per reaccions paral·leles. Per exemple, si la velocitat amb la qual s'incorporen els anions SO_4^{2-} a l'electròlit fos (i difonen a través d'ell) és massa baixa, serien les sals de V^{IV} les que difondrien a l'ànode per tal d'oxidar-se a V^{V} . En aquest cas, la cel·la deixaria de generar el producte desitjat a l'ànode (SO_3) i acabaria polaritzant-se.

Els resultats voltamperomètrics obtinguts en aquest projecte demostren que l'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ estudiat compleix les dues primeres de les tres propietats esmentades. Així, s'ha mostrat en l'apartat anterior que aquest compost pateix per a potencials entre $\sim 0 - 250$ mV la reducció de V^{V} a V^{IV} . De fet, la reacció global assignada per voltamperometria cíclica per aquest procés (reacció 19) coincideix amb la proposada per al mecanisme de funcionament de la cel·la supressora de SO_2 (reacció 27). En segon lloc, els experiments electroquímics realitzats demostren que el procés redox entre els estats d'oxidació V^{V} i V^{IV} de les sals de treball és totalment reversible, tal i com es requereix. Aquests resultats, per tant, suggereixen que el compost $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ és un bon candidat per a actuar com a electròlit en cel·les supressores de SO_2 . El pas següent, doncs, és utilitzar aquest compost en cel·les supressores de SO_2 a escala de laboratori per tal de comprovar, en darrer lloc, si l'eficiència d'adsorció de SO_3 a l'electròlit es prou ràpida com per a garantir el correcte funcionament del dispositiu.

4. - DETALLS EXPERIMENTALS

A continuació es descriu l'equipament general utilitzat en la síntesi i caracterització dels compostos d'Oxo-Vanadi-Sulfats

4.1 - Cambra d'humitat controlada

En aquest projecte s'ha treballat amb compostos altament higroscòpics, com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i, en menor mesura, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 i Cs_2SO_4 . Aquestes substàncies poden absorbir la humitat de l'aire a causa d'una gran varietat de raons diferents, com per exemple la formació d'hidrats estables i la formació de ponts d'hidrogen amb l'aigua. Les molècules d'aigua fixades pels compostos higroscòpics es poden difondre en el material i quedar-hi atrapades. Això resulta en una pèrdua de les seves propietats. Així doncs, es necessari mantenir els compostos higroscòpics sota condicions de buit o bé en una atmosfera d'aire sec.

Per tal d'aconseguir-ho, en aquest projecte s'han utilitzat dues metodologies diferents:

- (1) manipulació dels compostos higroscòpics dins d'una cambra d'humitat controlada;
- (2) deposició d'aquests compostos en vials segellats a la flama.

Les cambres d'humitat controlada tenen un camp molt ampli d'aplicacions i són una alternativa valuosa a les sales blanques. Les caixes d'humitat controlada es defineixen com una campana impermeable als gasos, i tenen una construcció totalment tancada i ventilada. A la pràctica, estan formades per una cambra feta de vidre acrílic o acer inoxidable segellada, amb obertures per a guants per a poder manipular els materials dins de la cambra, una finestra d'observació i una porta de transferència per a carregar i descarregar les mostres (veure figura 30). Degut al fet que aquestes cambres de guants proporcionen una barrera física entre l'usuari i les mostres del seu interior són apropiades per a aquelles aplicacions que requereixen una protecció tant pel personal, com pel producte i el medi ambient. Així, els experiments s'hi duen a terme sota unes condicions controlades al seu interior, tals com nivells baixos d'oxigen i d'humitat, amb pressió positiva o negativa, o en presència d'un gas inert. Les campanes de guants d'atmosfera controlada s'utilitzen àmpliament amb els materials orgànics, inorgànics, organometàl·lics i bioquímics, els quals són sensibles a l'oxigen i a la humitat. En aquest

projecte, hem utilitzat la cambra de guants per treballar amb els compostos del tipus $M_2S_2O_7$ ($M = Na^+, K^+, Cs^+$ i Rb^+), perquè són compostos altament higroscòpics.

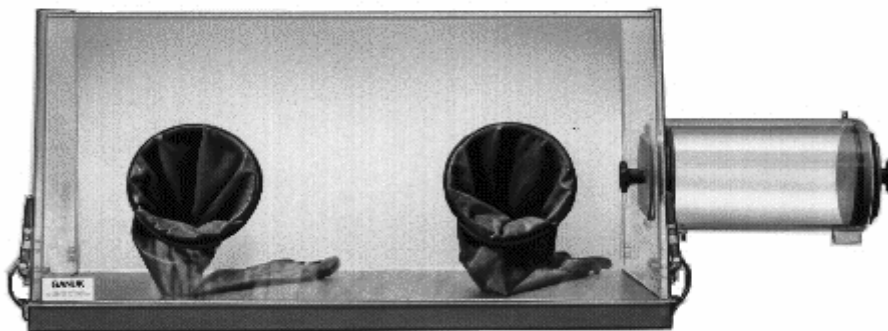


Figura 30: Cambra d'humitat controlada.

La manipulació dels compostos higroscòpics va ser duta a terme dins d'una cambra MBRAUN Unilab (1200/780). Per tal de controlar l'atmosfera de la cambra d'humitat controlada, aquesta es fa circular a través d'un sistema tancat amb un ventilador. El sistema de circulació es basa en un doble recipient especial que proporciona aire sec continu, mitjançant el seu pas a través de tamisos moleculars. El sistema s'estructura amb dos recipients paral·lels; un està assecant l'atmosfera mentre l'altre s'està regenerant. Després d'un cert període d'ús, el primer perd la seva capacitat dessecadora, ja que els tamisos moleculars queden saturats d'aigua. Un divisor periòdic dels dos recipients permet l'ús continu de la cambra de guants. Els tamisos moleculars són materials altament porosos (zeolites cristal·lines). La mida de porus és de l'ordre de la dimensió de les molècules que s'hi han d'adsorbir. Els tamisos moleculars es consideren que estan saturats quan tots els seus porus s'omplen d'aigua. La seva regeneració és senzilla de fer, simplement per calefacció i evacuació.

4.2 - Vials segellats amb la flama d'una torxa

Els vials de vidre poden tenir una gran varietat de mides i llargades. L'elecció del tipus de vial dependrà del tipus de mostra i de les seves propietats. De vital importància són els vials emprats per dipositar mostres higroscòpiques, els quals han de

ser segellats, per tal d'evitar la degradació dels compostos que contenen per la humitat de l'aire (veure figura 31).

La majoria dels vials presenten una constricció que ajuda a l'hora de segellar-los. La constricció estreny l'obertura a l'hora d'introduir la mostra, però manté o augmenta l'espessor de la paret del vial en la zona de la juntura.



Figura 31: Diferents vials segellats amb les mostres al seu interior.

Per tal de segellar el vial cal utilitzar la flama d'una torxa. Les torxes es poden trobar en una gran varietat de formes, mides i capacitats per cobrir les moltes necessitats exigides pel món científic, com per exemple en el nostre cas, per segellar els vials que contenen les mostres. Els gasos comunment utilitzats per a treballar els vidres a base de borosilicats són el propà o el gas natural barrejats amb oxigen. Les torxes són normalment més petites i molt més lleugeres que els cremadors.

La torxa que es mostra en la següent figura (veure figura 32) té dues vàlvules de control de gasos, una pel gas combustible i l'altre per l'oxigen, oferint una àmplia varietat de configuracions de flames.



Figura 32: Torxa.

A continuació es descriuen els passos seguits per a segellar un vial (veure figura 33):

1. - Escalfar lentament l'àrea de la constricció del vial amb una flama espessa i tova. La humitat pot ser present i visible a les parets interiors del vial quan s'aplica la flama. Depenent de les propietats de la mostra, aquest procés per eliminar la humitat en el bulb del vial pot ser un procés força llarg i ferregós.

2. - Després del pas de precalentament, reajustar la torxa a una flama més petita. En aquest pas, la flama es centrarà en un costat de la constricció. En aquest moment s'ha de moure la flama endavant i enrera i no s'ha de mantenir fixa en el mateix punt ja que es podria fondre el vidre en alguns punts i en d'altres no. Mirant la paret del vial prudentment es continua aplicant calor fins que el vidre es comenci a moure. L'objectiu és reduir aproximadament la meitat del diàmetre de l'obertura.

3. - Seguidament s'aplica la flama al costat oposat del vidre que s'ha escalfat al pas anterior i es repeteix el procés. És important no completar totalment la juntura.

4. - Escalfar l'última porció de la constricció i permetre el col·lapse de les parets.

5. - Escalfar la porció del davant de la constricció, per tal de deixar col·lapsar el vidre totalment i completar la juntura. Seguir mantenint la flama sobre la constricció.

6. - Mantenint calent el vidre, baixar poc a poc la part inferior del vial. Aquest pas promourà la reducció progressiva del diàmetre de la constricció.

7. - Un cop acabat tot el procés, la part superior del vial té una forma punxeguda. Idealment, el volum del vidre on s'ha fet la juntura no hauria de ser massa gruixut.

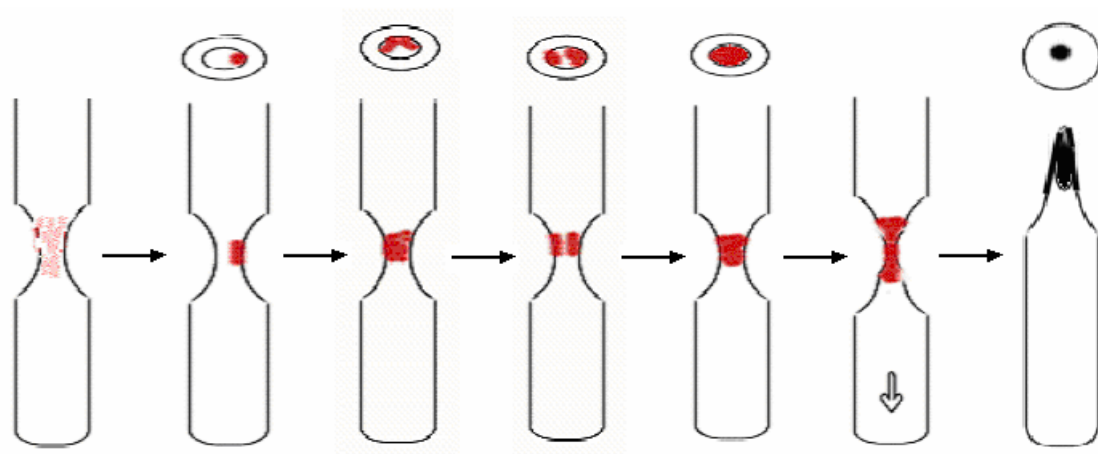


Figura 33: Seqüència gràfica del procés de segellat d'un vial.

4.3 - Forn tubular

En aquest projecte s'ha utilitzat un forn tubular model Thermolyne Split Tube Furnace 73900 per a la síntesi dels compostos d'Oxo-Vanadi-Sulfats, per escalfament i posterior refredament per tal d'aconseguir un creixement cristal·lí òptim (veure figura 34). Un forn tubular està dissenyat per escalfar un tub normalment de 50 a 100 cm de

llargada i de 25 a 100 mm de diàmetre, el qual està envoltat per elements calefactors i un termoparell que permet controlar la temperatura. Les mostres es posen dins del tub en un recipient de vidre pyrex.



Figura 34: Forn tubular

Els forns tubulars són els forns més usats per a creixements de cristalls, donat el seu petit volum i precisió amb què la temperatura es pot controlar. Els forns tubulars també tenen un altre avantatge significatiu sobre els altres tipus de forns. En els extrems del tub del forn no s'assoleixen temperatures massa elevades i això permet utilitzar una gran varietat d'adaptadors diferents en els extrems. Això possibilita realitzar reaccions sota una atmosfera controlada.

Cal remarcar que la temperatura dins d'un forn tubular cau força de pressa, a mesura que ens apartem del centre de la zona de calor. Si el fet de mantenir una temperatura exacta és important pel procés que s'està duent a terme, la mostra s'hauria de posar tan a prop com fora possible del centre del tub (o del termoparell). També es pot introduir un termoparell calibrat sota del tub per generar un perfil de temperatura vs. distància, si el control exacte de temperatura és un punt crític del procés.

4.4 - Mufla

Una mufla model Thermolyne® benchtop muffle furnace FB1400 s'ha fet servir per a la síntesi de l'electròlit de la membrana electroquímica per a la reducció

d'emissions de SO_2 (veure figura 35). La mufla és un forn de construcció metàl·lica electrosoldat a partir de xapes i d'acer laminat en fred, amb un tractament especial anticorrosiu, de gran robustesa, amb avançat disseny i protecció amb impregnació fosfocromant i pintura epoxídica. L'aïllament es realitza mitjançant fibres minerals i ceràmiques de baixa massa tèrmica i gran poder calorífic, curosament disposades en estrats per a reduir les pèrdues de calor. La porta és d'obertura frontal, amb tancament per balda, i perfecte ajustament sobre un marc de material refractari. A l'interior del forn, una solera refractària facilita la col·locació de les peces a tractar i la seva manipulació a altes temperatures. Està provist d'un sistema d'atmosfera controlada amb una xemeneia per a l'evacuació de gasos i torxa de cremat. El control de la temperatura està assegurat per un regulador electrònic amb visualitzador digital. La temperatura es pot programar entre 0 i 1.200°C . Tant la velocitat de pujada com de baixada de la temperatura es pot variar entre el 10 i el 100% de la màxima i el quadre mostra en tot moment la temperatura del forn.



Figura 35: Forn de caixa (Mufla).

Les mufles són molt més adients que els forns tubulars quan es necessari assolir temperatures més elevades, preparar una gran quantitat de mostres i quan aquestes tenen unes dimensions considerables.

Les mufles no es solen utilitzar per a creixements cristal·lins degut a que els corrents convectius interns poden provocar una lleugera fluctuació de la temperatura. A més a més, mantenir una atmosfera totalment controlada en un mufla resulta realment complicat. En canvi, són ideals per a la incineració de mostres orgàniques i

inorgàniques, tractaments tèrmics de petites mostres d'acer, test d'ignició, anàlisis gravimètrics i determinació de sòlids volàtils suspesos.

4.5 - Espectroscòpia Raman

L'espectroscòpia Raman consisteix en un procés de dispersió òptica que dóna informació a nivell molecular a partir de l'anàlisi dels nivells vibracionals d'espècies químiques. Com a conseqüència de les propietats intrínseques del procés de dispersió òptica, aquesta tècnica no requereix cap preparació prèvia de la mostra. Els espectres Raman es varen dur a terme amb un espectrofotòmetre multicanal DILOR XY de lents focals de 800 mm amb una macro i microentrada acoblada a un microscopi òptic metal·logràfic, un laser d' Ar^+ ($\lambda=514,5$ nm, 400 mW, verticalment polaritzat) i un detector CCD (Charge-Coupled Device). La llum de dispersió Rayleigh va ser eliminada amb un filtre d'interferència Kaiser SuperNotch-Plus. El sistema utilitzat presenta una resolució espectral entre $10 - 2 \text{ cm}^{-1}$. El microscopi òptic acoblat (Linkam HFS91/TP93) permet realitzar mesures Raman locals a diferents zones de les mostres.

4.6 - Espectroscòpia d'infraroig

De la mateixa manera que l'espectroscòpia Raman, l'espectroscòpia d'infraroig també dóna informació molecular a partir de l'anàlisi dels nivells vibracionals del sistema estudiat.

Els espectres d'IR es varen dur a terme amb un espectrofotòmetre d'infraroig amb transformada de Fourier Perkin-Elmer 1710 a temperatura ambient. Les mostres es van mesurar en forma de pastilles. Aquests es van preparar barrejant i polint 1 mg de $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+ \text{ i } \text{Rb}^+$) amb 100 mg de KBr sec (matriu transparent d'IR). Les mescles es van prémer i conformar en forma de disc per tal de ser examinades a l'espectrofotòmetre d'IR.

Els paràmetres de mesura van ser: interval espectral de treball de 4000 a 400 cm^{-1} amb una resolució de 4 cm^{-1} i 20 cicles per mostra analitzada. Tot i aquest interval espectral de treball ($4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$) només es va analitzar la zona de la petjada dactilar ($1400 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$).

4.7 - Voltamperometria cíclica

Totes les mesures voltamperomètriques van ser fetes per mitjà d'una cel·la de vidre amb tres elèctrodes a 25 °C i controlades per una estació de treball electroquímica PST050 (Votalab50®) connectada a un ordinador. L'aparell va ser programat per a proporcionar una rampa de voltatge. La sortida de corrent des del potenciòmetre va ser visualitzada utilitzant el programari de Voltamaster. Quan el programa va ser seleccionat i activat, el voltatge desitjat va ser aplicat entre l'elèctrode de treball i l'elèctrode de referència, mentre que el pas de corrent era mesurat entre l'elèctrode de treball i l'elèctrode auxiliar. D'aquesta manera, s'evita el pas de corrent a través de l'elèctrode de referència que, per aquesta raó, manté el seu potencial de referència constant.

Les mesures voltamperomètriques no van ser fetes a l'aire, sinó en una atmosfera gasosa controlada per tal de reproduir les condicions en les quals treballa la membrana de la cel·la supressora de SO₂. Aquesta atmosfera estava composta per una mescla de SO₂ (0.3%), O₂ (5%) i N₂ (94.7%) preparada a partir dels gasos comercials SO₂ (>99.9% en volum), O₂ (99.8 v/o + 0.2 v/o N₂ i Ar), i N₂ (<40 ppm de O₂). La composició gasosa va ser controlada barrejant SO₂ / O₂ / N₂ amb un fluxòmetre i es va bombollear a través d'un tub de pyrex immers en l'electròlit fos. També es va utilitzar un humificador (amb H₂SO₄ 0.1 M per tal de mantenir constant la concentració de SO₂ (veure figura 36))¹⁹ per tal de simular una emissió gasosa amb un 2.3 % d'aigua aproximadament. El propòsit d'humidificar la mescla amb H₂SO_{4(aq)} es desplaçar l'equilibri de la reacció 32 cap l'esquerra, per tal de mantenir la concentració de SO₂ constant. H₂SO_{4(aq)} dissocia cap a la formació de protons (H⁺) i sulfats (reacció 33). En conseqüència, aquest protons presents en el medi desplacen l'equilibri de la reacció 32 cap als reactius i, per tant, es manté constant la concentració de SO₂. Aquesta humidificació amb H₂SO_{4(aq)} s'ha dut a terme degut a l'elevada solubilitat del SO₂ en aigua per a formar àcid sulfurós (H₂SO_{3(aq)}), la qual condueix a una disminució de la concentració SO₂ present en la mescla gasosa.

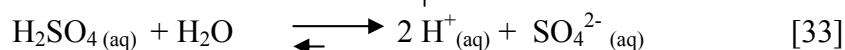
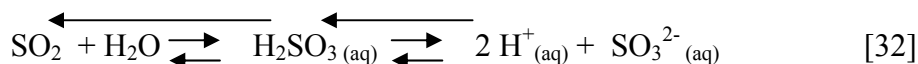


Figura 36: Diagrama dels processos que es donen en fer bombollear la mescla gasosa per $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

Tots els escombrats van ser realitzats amb el gas fluïnt en el si de mescla fosa. Per tal d'evitar canvis en l'atmosfera de la mescla es va ambientar el recipient, on hi havia l'electròlit, deixant el gas bombollejant durant un llarg període de temps.

Per a la determinació de l'àrea de l'elèctrode de treball es va utilitzar un sistema de tres elèctrodes. Aquest sistema estava format per un filament d'or amb un diàmetre de 0.20 mm i un filament de platí, ambdós segellats dins d'un tub de pyrex el quals van ser utilitzats com elèctrodes de treball i de referència, respectivament. Un altre filament d'or va ser usat com a contraelèctrode (veure figura 37a).

Per a la caracterització de l'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{\frac{2}{3}}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ també es va utilitzar un sistema de tres elèctrodes, però en aquest cas constava de tres elèctrodes d'or: el mateix elèctrode de treball que el cas anterior, un filament d'or com a elèctrode de referència i un filament d'or cargolat com a contraelèctrode.^{21,26} La superfície determinada per a l'elèctrode de treball va ser de 0.008 cm^2 . (veure figura 37b).

En ambdós casos, per tal de netejar els elèctrodes abans de cada mesura, es van introduir en àcid sulfúric concentrat durant 10 minuts i es van dur a terme una sèrie de cicles d'escombrat fins que no es va observar cap pic d'impureses. Posteriorment van ser esbandits minuciosament amb aigua i finalment assecats.

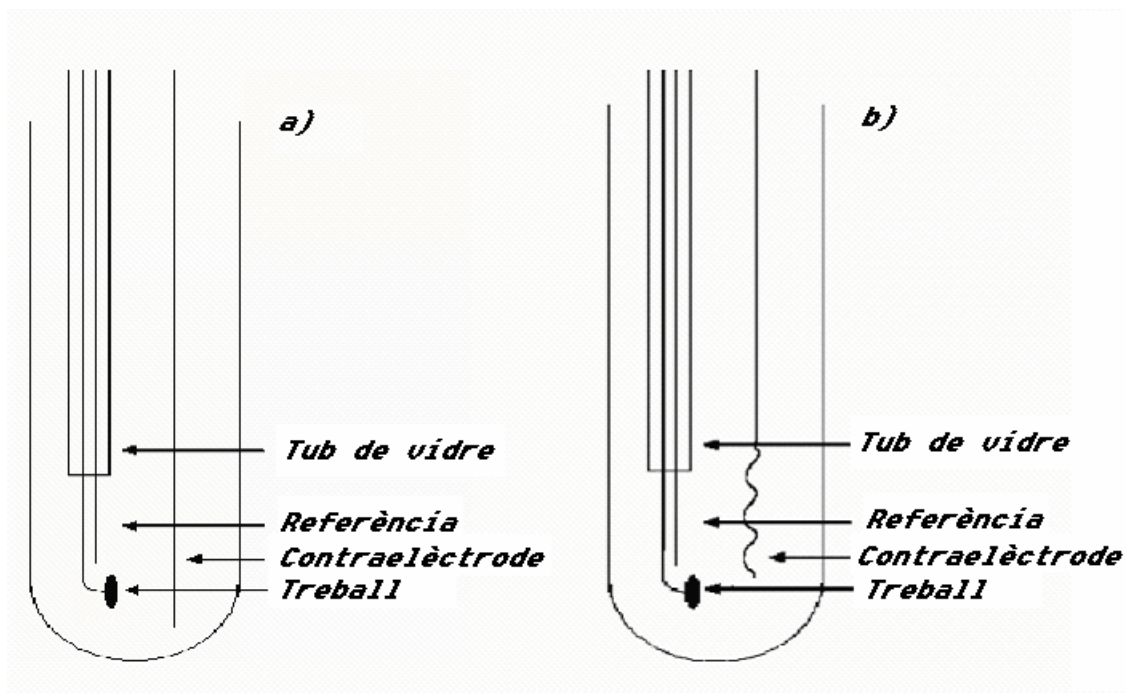


Figura 37: *a)* Sistema d'elèctrodes per a la determinació de l'àrea de l'elèctrode. *b)* Sistema d'elèctrodes per a la caracterització de l'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_2\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$.

5. – CONCLUSIONS GENERALS

En aquest projecte s'ha descrit l'estudi d'un electròlit candidat per formar part de les cel·les electrolítiques per a la neteja d'emissions de SO₂. Així, en primer lloc s'ha presentat l'estudi i caracterització estructural de les diferents sals d'Oxo-Vanadi-Sulfats que componen l'electròlit a estudiar. Les conclusions obtingudes en aquesta part del treball són:

- S'han sintetitzat satisfactòriament les sals d'Oxo-Vanadi-Sulfats de metalls alcalins M₃VO₂(SO₄)₂ on M = Na⁺, K⁺, Rb⁺ i Cs⁺ per reacció estequiomètrica entre M₂SO₄, M₂S₂O₇ i V₂O₅ a elevada temperatura (350°C - 600°C), tal i com ho confirmen les mesures espectroscòpiques d'infraroig i Raman.
- Els espectres d'infraroig indiquen que les estructures dels compostos Cs₃VO₂(SO₄)₂ i Rb₃VO₂(SO₄)₂ han de ser similars, a l'igual que les dels compostos Na₃VO₂(SO₄)₂ i K₃VO₂(SO₄)₂.

En la segona part del treball, s'ha dut a terme la preparació i caracterització electroquímica de l'electròlit candidat [(Li_{0.04}Na_{0.26}K_{0.64}Cs_{0.07})₂S_{2/3}O_{11/2}]₅V₂O₅. Les conclusions obtingudes en aquesta part del treball són:

- L'electroquímica de la mescla fosa a 450°C de K₂S₂O₇/ V₂O₅/Na₂SO₄/ K₂SO₄/ Cs₂SO₄/ Li₂SO₄ sota una atmosfera de SO₂ (0.29%), O₂ (4.88%), H₂O (2.30%) i N₂ (92.57%) en elèctrodes d'or permet la fàcil reducció de V^V → V^{IV} i V^{IV} → V^{III}.
- El compost [(Li_{0.04}Na_{0.26}K_{0.64}Cs_{0.07})₂S_{2/3}O_{11/2}]₅V₂O₅ és un bon candidat per actuar com a electròlit en cel·les supressores de SO₂ ja que: (i) el procés de reducció V^V → V^{IV} necessari per a que el SO₃ produït s'incorpori a la membrana electrolítica es dona a potencials relativament baixos; i (ii) el procés redox V^V ⇌ V^{IV} és totalment reversible, la qual cosa assegura la regeneració de les sals de V^V catalítiques.

6. – AGRAÏMENTS

En primer lloc, vull donar les gràcies a totes les persones del Departament de Química de la DTU, especialment als membres del grup de química estructural.

Segonament, m'agradaria agrair a Rasmus Fehrmann els seus valuosos comentaris i contribucions durant el desenvolupament del meu projecte. Agrair també a Rolf W. Berg el fet d'haver-me ensenyat i ajudat amb l'espectroscòpia Raman, mostrant un gran interès i dedicació.

Així mateix, m'agradaria agrair el seu suport i perícia pel que fa a la síntesi de cristalls a Kurt Nielsen. Gràcies a Kim Michael Eriksen per ajudar-me amb el projecte i amb els constants entrebancs que se m'han presentat amb els ordinadors. Gràcies també, a Anders Riisager per la seva ajuda a l'hora de localitzar els diversos materials i reactius al laboratori.

El més profund agraïment al meu supervisor, Søren Birk Rasmussen, pel suport i encoratjament mostrat, i per la paciència i les hores dedicades per tal que aquest projecte sortís endavant; ha estat un veritable amic durant la realització del meu estudi.

D'altra banda, també vull donar les gràcies al Departament de Química de la UAB, especialment al meu tutor Jordi Hernando per les seves constants i minucioses indicacions, així com pels comentaris i suggeriments aportats, els quals han estat d'una gran vàlua a l'hora de realitzar el projecte.

I finalment, un especial agraïment a la meua família, Dr. Joan Pons, Maria Teresa Pérez, Oriol Pons i Irene Chalmeta per ajudar-me i per haver-me animat abans i durant la realització del meu projecte.

Jordi Pons

7. – BIBLIOGRAFIA

[1] "SO₂ & the environment"

<http://www.nationmaster.com/cat/env>

[2] "State of the Environment Europe - Acid rain"

http://maps.grida.no/go/graphic/acid_rain_in_europe

[3] K.H. Büchel, H. Moretto, P. Woditsch; translated by D. R. Terrell. "Industrial inorganic chemistry". Wiley-VCH, 2000. ISBN: 3-527-29849-5.

[4] "Flue gas desulfuration"

<http://www.epa.gov/>

[5] D. Schutz. "Air pollution control". Department of environmental quality. Oklahoma (2003). p.27-29.

[6] S. Rasmussen. Ph.D. Thesis "Multidisciplinary Investigations of SO₂ Oxidation Catalyst". Technical University of Denmark (2001).

[7] A. Burke. Ph.D. Thesis "Removal of hydrogen sulfide from hot fuel using an electrochemical membrane system". Georgia Institute of Technology (2003).

[8] S. B. Rasmussen, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, J. Winnick, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 19.

[9] S. Boghosian, F. Borup, A. Chrissanthopoulos, Catal. Lett. 48 (1997) 145.

[10] G. Hatem, K. M. Eriksen, M. Gaune-Escard, R. Fehrmann, Topics in Catal. 19 (2002) 323.

[11] R. Fehrmann, S. Boghosian, G.N. Papatheodorou, K. Nielsen, R.W. Berg, N.J. Bjerrum, Inorg. Chem. 29 (1990) 3294.

[12] S.B. Rasmussen, R. M. Rasmussen, R. Fehrmann, K. Nielsen, Inorg. Chem. 42 (2003) 7123.

[13] M. P. Glazyrin, V.N. Krasil'nikov, A.A. Ivakin, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 27 (1982) 3073.

[14] S.B. Rasmussen, K.M. Eriksen R. Fehrmann, J. Phys. Chem. 103 (1999) 11282.

[15] M. P. Glazyrin, V.N. Krasil'nikov, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 27 (1982) 2659.

[16] M. P. Glazyrin, V.N. Krasil'nikov, A. P. Palkin, L. A. Perelyaeva, A.A. Ivakin, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 32 (1987) 760.

[17] D. A. Karydis, S. Boghosian, K. Nielsen, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, Inorg. Chem. 41 (2002) 2417.

- [18] S. Boghosian, A. Chrissanthopoulos, R. Fehrmann, J. Phys. Chem. 106 (2002) 49.
- [19] A. Durand, G. Picard, J. Vedel, J. Electroanal. Chem. 127 (1981) 169.
- [20] B. W. Burrows, G. J. Hills, J. Electrochem. Acta 15 (1970) 445.
- [21] M. Franke, J. Winnick, J. Electroanal. Chem. 238 (1987) 163.
- [22] Mark Douglas Franke. Ph.D. Thesis "Electrochemical flue gas clean-up". Georgia Institute of Technology. (1998)
- [23] D.S. Schmidt, J. Winnick, S. Boghosian, R. Fehrmann, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 1060.
- [24] I. M. Petrushina, N. J. Bjerrum, F. Cappel, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 11.
- [25] I.M. Petrushina, N.J. Bjerrum, R.W. Berg, F. Cappel, J. Electrochem. Soc. 144 (1997)
- [26] A. Y. Cheng, J. Winnick, J. Electrochem. Acta 30 (1985) 1631.

Resum

La recerca de nous materials pel desenvolupament de membranes per a la reducció d'emissions de SO_2 ha estat en el punt de mira de nombrosos estudis recents, degut al seu gran potencial per a dur a terme aquests processos i pel gran impacte mediambiental causat pel SO_2 . La temàtica d'aquest projecte consisteix en la síntesi i caracterització de nous materials basats en compostos d'Oxo-Vanadi-Sulfats de metalls alcalins per tal de preparar aquestes membranes supressores de SO_2 .

Aquest projecte es divideix en dues parts. La primera part fa referència a la síntesi i caracterització d'Oxo-Vanadi-Sulfats de metalls alcalins $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ on $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ i } \text{Cs}^+$. Aquests compostos han estat preparats per reacció estequiomètrica entre M_2SO_4 , $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i V_2O_5 a elevada temperatura ($350^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$). La seva caracterització s'ha dut a terme utilitzant com a tècniques, l'espectroscòpia Raman, l'espectroscòpia d'infraroig i la microscòpia òptica.

Els resultats obtinguts permeten concloure que els compostos $\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ i $\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ presenten estructures similars, així com ho fan també els compostos $\text{Na}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ i $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$. La velocitat de creixement i com a conseqüència la mida de cristalls varien d'un compost a un altre com a resultat de les diferents propietats cinètiques de nucleació.

La segona part del projecte fa referència a l'estudi del comportament electroquímic de la mescla fosa de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{Li}_2\text{SO}_4$ a 450°C sota l'atmosfera de SO_2 (0.29%), O_2 (4.88%), H_2O (2.30%) i N_2 (92.57%) en elèctrodes d'or per tal de reproduir les condicions en les quals treballa la membrana de la cel·la supressora de SO_2 . L'electròlit $[(\text{Li}_{0.04}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.64}\text{Cs}_{0.07})_2\text{S}_{7/3}\text{O}_{11/2}]_5\text{V}_2\text{O}_5$ s'ha sintetitzat i posteriorment caracteritzat mitjançant voltamperometria cíclica.

Els resultats obtinguts indiquen que aquesta mescla fosa serà en efecte una bona elecció com a electròlit de membranes electroquímiques per a la reducció d'emissions de SO_2 ja que (i) el procés de reducció $\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$ necessari per a que el SO_3 produït s'incorpori a la membrana electrolítica es dona a potencials relativament baixos, i (ii) el procés redox $\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{V}^{\text{IV}}$ és totalment reversible, la qual cosa assegura la regeneració de les sals de V^{V} catalítics.

Aquest projecte va ser realitzat al departament de Química de la DTU (*Technical University of Denmark*) a Dinamarca, dins del grup de química estructural de materials, i tutoritzat pel departament de Química de la UAB.